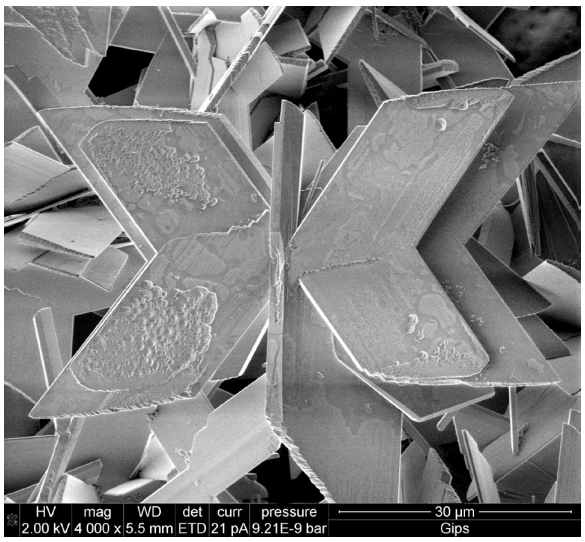
F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde
Bauhaus – Universität Weimar

Bauhaus Weiterbildungsakademie Weimar e.V.



Aufnahme:
Dr. B. Möser

2. W E I M A R E R G I P S T A G U N G

2. Weimar Gypsum Conference

2. Веймарская гипсовая конференция

26. – 27. März 2014

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBERICHT

Herausgeber:

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Professur WdB,

Redaktion:

Dr. H.-B. Fischer
Chr. Matthes

Bezugsmöglichkeiten:

Der Tagungsbericht ist zum Preis von

50,- €

(inklusive Versandkostenanteil und Verrechnungsspesenpauschale für ausländische Interessenten) über folgende Anschrift zu erwerben:

Dr. H.-B. Fischer
Bauhaus-Universität
FIB

D - 99421 Weimar

oder

ibausil-office@uni-weimar.de

2. W E I M A R E R G I P S T A G U N G

490 Seiten

Auflage: 150 Exemplare
Redaktionsschluss: 28. Februar 2014

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Professur WdB,
Bauhaus-Universität Weimar, D – 99421 Weimar

© 2014, Weimar

ISBN 978-3-00-045359-5

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

BUNDESVERBAND DER GIPSINDUSTRIE E.V.

Aufgaben, Themen, Ziele

WEIMARER GIPSTAGUNG
26.03. 2014 – 27.03.2014

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Zielsetzung

Der Bundesverband Gips vertritt die Belange der in der Bundesrepublik Deutschland Gips und Erzeugnisse aus Gips herstellenden Industrie auf allen Gebieten.

In Erfüllung dieses Zwecks nimmt der Verband

- wirtschaftspolitische,
- wissenschaftliche und
- technische Aufgaben wahr

und befasst sich mit der

- Forschung auf dem Gebiet des Gipses und der Erzeugnisse aus Gips.

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Mitglieder

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Industriegruppen

GIPS
Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
Industriegruppe Gips-Wandbauplatten

GIPS
Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
Industriegruppe Spezialgipse

GIPS
Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
Industriegruppe Baugipse

GIPS
Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
Industriegruppe Estrichstoffe

GIPS
Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
Industriegruppe Gipsplatten

GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Geschäftsstelle

Geschäftsführung
Dipl.-Ing. Holger Ortleb

Sekretariat
Alexandra Schoone

Referat Technik
M.A. (arch) Swen Auerswald

Referat Umwelt Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. Hans-Jörg Kersten

GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Zahlen | Fakten | Produkte | Publikationen

BBS-Gutachten zur langfristigen Nachfrage nach mineralischen Rohstoffen

Schätzung Calciumsulfat-Rohstoffe Inland durch SST Ingenieurgesellschaft **2010**

Naturgips | Naturanhydrit:	4,35 Mio. t
REA-Gips	4,70 Mio. t
Flusssäure-Anhydrit	0,45 Mio. t
Summe Calciumsulfat-Rohstoffe	**9,50 Mio. t**

davon Verwendung für Gipsprodukte	8,13 Mio. t
davon Verwendung für Zement:	1,37 Mio. t

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Erzeugnisse	Maßeinheit	2010	2011	Veränderung 2011/10 in %
Gipskarton-platten	Mio. m²	228.816	237.333	+3,7
Gipsfaser-platten	Mio. m²	29.791	31.509	+5,8

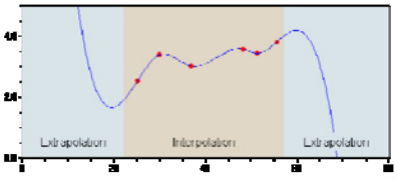
(Quelle: BBS-Konjunkturperspektiven 2012)

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Themen: Technik / Normung

- **Bauproduktenverordnung**, (z.B. papierlose Leistungserklärung)
- DIBt**, allgemein bauaufsichtliche Prüfzeugnisse**/Zulassungen (abP/abZ), Extrapolationsmöglichkeiten
- **EN-Normen**, EN-Partition-Kits



GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Themen: Rohstoffe / Umwelt / Energie / Forschung

- **Umweltrechtliche Entwicklungen**, z.B. Mantel-VO, Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS)
- **Biodiversitätsindikatoren** für Abbaustätten
- Qualitätskriterien **REA-Gips**
- **LCP BREF**
- **Sicherheitsdatenblätter / Gefahrstoffkommunikation**
- **Umweltproduktdeklarationen (EPD)**
- **Emissionshandel**, carbon leakage
- **Recyclingkonzept** der Gipsindustrie
- …

GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Öffentlichkeitsarbeit

- Technische Merkblätter
- Verarbeitungshinweise
- Gips-Datenbuch
- Handbuch Gipsputze
- Flyer und Informations- dienste
- Zum Download und als Drucksc ift unter **www.gips.de**

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

BUNDESVERBAND DER GIPSINDUSTRIE E.V.

Recycling von Gipsplatten

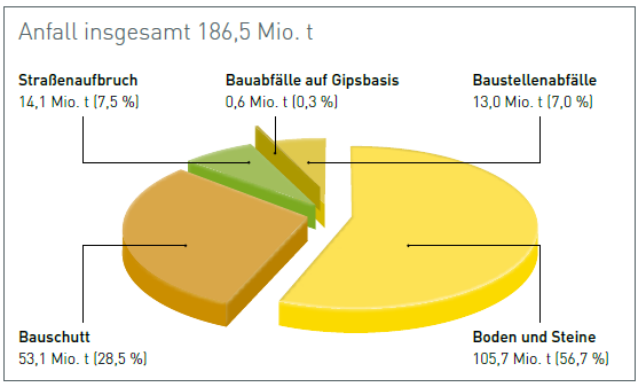
WEIMARER GIPSTAGUNG
26.03. 2014 – 27.03.2014

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Recycling von Gipsplatten

Statistisch erfasste Mengen mineralischer Bauabfälle 2010



Quelle: KWB-Monitoringbericht 2010

GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Recycling von Gipsplatten

- Festlegung einheitlicher Qualitätsanforderungen für Deutschland
- Wesentliche technische Parameter mit Modifikationsmöglichkeiten.
- Begrenzung Spurenelemente: 15 Schwermetalle, PAK

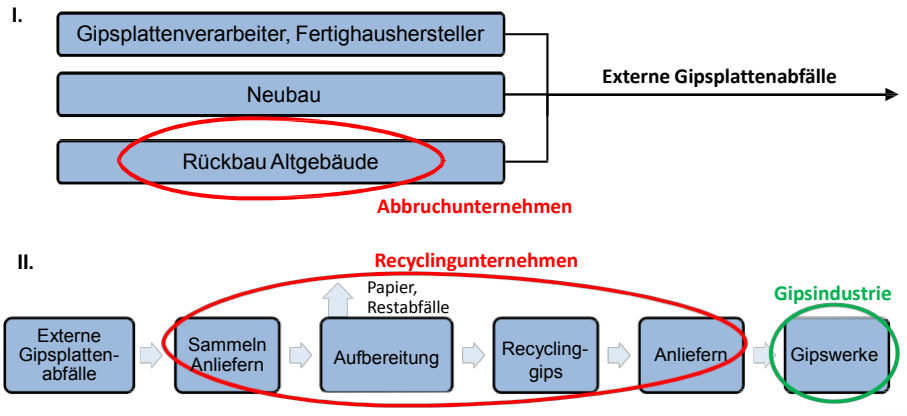
Qualitätsparameter REA-Gips	Bestimmt als	Einheit	Qualitätskriterien
Freie Feuchte	H_2O	MA.-%	≤ 5 (≤ 10%)
Calciumsulfat-Dihydrat	$CaSO_4 \times 2 H_2O$	MA.-%	≥ 85 (≥ 80%) *
Magnesiumsalze, wasserlöslich	MgO	MA.-%	≤ 0,02 (≤ 0,1%) *
Natriumsalze, wasserlöslich	Na_2O	MA.-%	≤ 0,02 (≤ 0.04%) *
Kaliumsalze, wasserlöslich	Ca_2O	MA.-%	≤ 0,02 (≤ 0,06%) *
Chloride	Cl	MA.-%	≤ 0,01 (≤ 0,02%) *
pH	---	---	5 – 9
TOC	---	MA.-%	≤ 0,5 (≤ 1%) *

* werksspezifische Abweichungen

GIPS schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Recycling von Gipsplatten



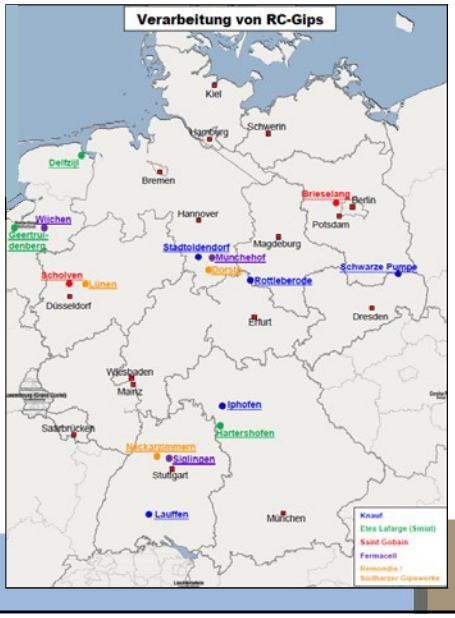
GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Recycling von Gipsplatten

- Festlegung Gipswerke und Annahme-mengen
- Die für die Annahme von RC-Gips geeigneten **Gipsplattenwerke** wurden **bundesweit flächendeckend** festgelegt mit einer **Gesamt-annahmekapazität** von zunächst **150.000 t/a.**
- Laut Initiative Kreislaufwirtschaft Bau sind dies ca. 25% der derzeitigen Bauabfälle auf Gipsbasis
- Stand der Umsetzung: BMUB / BV Gips: Berlin, **07.10.2014**

→ www.Kreislaufwirtschaft-Bau.de.



RECYCLING VON GIPSPLATTEN

GIPS
schafft Freiräume.

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Bundesverband der Gipsindustrie e.V.

Kochstraße 6–7
10969 Berlin
Telefon +49 30 31169822-0
Telefax +49 30 31169822-9
E-Mail info@gips.de

Internet www.gips.de

16

GtoG Life + Project: First step towards gypsum circular economy.

Christine Marlet, Secretary General

GtoG Project – Gypsum to Gypsum – The perfect loop: the path to circular economy: a European collaborative project between the recycling industry, the demolition sector and the gypsum industry

1. Background of the GtoG project

The European Gypsum Industry wishes to promote an increasing culture of recycling y closing the loop for gypsum products and systems within the Gypsum Industry and with the relevant stakeholders in the construction chain.

Protecting the natural resources and avoiding an overall negative impact on the environment is a key element of such a culture – well-being, quality and sufficiency for all – within a global economy.

The European Gypsum Industry is conscious of those challenges which are embedded in the Waste Framework Directive[1]. Based on its long industrial experience in sustainable extraction, quarry rehabilitation, biodiversity enhancement, waste reduction, prevention and recycling, the European Gypsum Industry wishes to rationalize even more its efforts in conjunction with the relevant operators in the construction chain to recover construction and demolition waste. The European Gypsum Industry takes advantage of the eternal recyclability of gypsum to move the construction supply chain towards a positive environmental footprint.

Enhancing the access to natural resources by developing outstanding C&D waste management will divert C&D waste from landfill applying the waste hierarchy (prevent-reuse-recycle-recover, dispose) in accordance with the life-cycle impact of gypsum products and systems (from extraction until the end-of-life).

The construction sector represents a strategically important sector for the European Union, providing building and infrastructure on which all sectors of the economy depend. The sector is significant in terms of employment and provides constructed assets representing 49.6% of the gross fixed capital formation (GFCF).

The Construction & Demolition Waste in Europe is not a European market at all. It has a strong regional orientation. This regional orientation makes it difficult to obtain solid statistics, let alone to predict a solid forecast of the developments of C&D waste in Europe. The gypsum-waste market in the EU is difficult to assess as statistics are lacking and figures are based on rough estimation. Average C&D gypsum based waste is around 2.350.000 tones/year.

Applying dismantling techniques instead of demolishing the building will lead to sorting and recycling of non-load bearing elements for re-use in the production process. However, as the waste characterization differs, the production processes of the manufacturers must be adapted to increase the recycled content in the product. This needs research and development.

[1] L312-Official Journal of the European Union-22 November 2008

Deconstruction is an essential step in waste recycling feasibility and should become the standard if we want to obtain a circular economy. Deconstruction should also be applied in major renovation and light renovation of buildings. Internal partition in an office can be dismantled in case of refurbishment of that office, which is not the case currently. Education of the workforce is here essential to create a dismantling mentality when it is easy to be implemented.

For optimizing the recyclability of gypsum-based waste, we need:

1. Promotion of research and development for the design of gypsum products and systems which ensure that recycling is maximised, i.e., that diversion from landfill is taking place effectively;
2. Promotion of selective deconstruction and sorting among the relevant stakeholders and more particularly the demolition industry;
3. Promotion of research and development for ensuring the proper recycling of gypsum demolition waste;
4. Optimization of the internal recycled material input capacity of gypsum manufacturing plants.

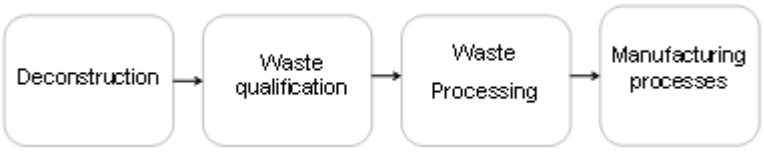
2. Vision of the GtoG project

The overall aim of this project is **to transform the gypsum demolition waste market** to achieve higher recycling rates of gypsum waste, thereby helping to achieve a resource efficient economy. The market transformation will start happening with the establishment in the project of a collaborative business model between the demolition/processing/manufacturing & recycling industries.

Close loop recycling for gypsum products will only happen if:

1. Deconstruction techniques are applied systematically for all demolition and refurbishment projects;
2. Sorting of waste is done at source - thereby avoiding mixed waste;
3. Processing is carried out according to clear standards;
4. Incorporation in the production process is carried out with innovative processes.

Therefore, the GtoG project aims to put in place **an integrated approach** to holistically manage construction and demolition waste, starting from the major refurbishment/demolition sites to the reinsertion of the recycled gypsum in the manufacturing process via the processing of the gypsum waste as a secondary raw material. This integrated approach is using gypsum products but could be extended, adapted and applied to any other type of construction material used in light-weight construction.



In order to reach the main goal of the GtoG project, surveys on waste recycling and deconstruction practices and economics was carried out in 2013 in the major European gypsum product consumers, namely in France, Germany, Belgium, The Netherlands, Spain, Greece and Poland. This is necessary due to the strong regional orientation of current practices. Pilot projects implementing the deconstruction techniques, the

decontamination, the waste qualification and reprocessing in Gypsum manufacturing plants will be carried out in France, the UK, Germany and Belgium during 2014-2015. The outcomes of these pilot projects will be used to reassess the findings of the surveys carried out in 2013.

The work to be performed includes in summary:

- diagnosis of buildings prior to deconstruction;
- auditing and the creation of an inventory of recyclable materials;
- decontamination of waste if necessary and separation of different waste streams (sorting and segregation);
- Processing of the gypsum waste received;
- Qualifying Gypsum Waste and, finally;
- Reprocessing of the waste in plasterboard manufacturing plants (cradle to cradle approach).
- Establishing the end-of-waste criteria for the recycled gypsum powder

3. The partners of the GtoG project

Consultancy: expertise in demolition, logistics, and waste management
Demolishers: in-depth knowledge in demolition procedures, regulation and process
Universities: broad knowledge in construction systems, waste specifications, regulation framework
Recyclers: expertise in designing recycling facilities to comply with high quality specification. Management of facilities
Plasterboard producers: expertise in managing different sources of raw materials with high quality standards

Legal entities

Coordinator

- Eurogypsum, The European association of plaster and plasterboard manufacturers aisbl

Consultancy

- Recovering SARL- France

Universities

- National Technical University of Athens – Greece
- Universidad Politecnica de Madrid – Spain
- Fundacion General Universidad Politecnica de Madrid –LOEMCO- Spain

Demolition companies

- Occamat-France
- Cantillon Ltd – UK
- Recycling assistance BVBA- Belgium
- Pinault & Gapaix – France
- KS Engineering GmbH- Germany

Recycling companies

- New West Gypsum Recycling Benelux BVBA- Belgium
- Gips Recycling Danmark A/S- Denmark

Gypsum Manufacturing companies

- Placoplatre SA (groupe Saint-Gobain)- France
- Siniat SA – France
- Siniat Ltd – UK
- Knauf Gips KG – Germany

- NV Saint Gobain Construction Products Belgium SA (Gyproc)- Belgium

4. The expected results of the GtoG project

- Inventory of current practices for deconstruction, recycling and re-incorporation in the manufacturing process of the recycled gypsum;
- European Handbook of best practices for controlled deconstruction of gypsum system;
- European Manual of best practices for the audit of building;
- European specification/qualifications for recycled Gypsum;
- Establish the end of waste status for recycled Gypsum;
- Adapt the Green Public procurement Wall panels Sheet[2] providing a 2% recycled gypsum in the panel;
- Assess the optimal European average percentage of recycled gypsum that could be incorporated in the production process aimed at 30% in the pilot plants;
- Assess the carbon footprint of gypsum waste recycling;
- Create a culture of deconstruction rather than demolition;
- Report on best practices for deconstruction, recycling and re-incorporation in the manufacturing process of the recycled gypsum

5. Findings of the report on current practices on deconstruction, recycling and re-incorporation into the manufacturing process

The report has been carried out between January 2013 and September 2013. It covers Austria and Germany, Belgium and the Netherlands, France, Greece, Italy and Spain, Poland and the UK. The methodology followed was literature review, questionnaire and face to face meeting with the partners and stakeholders involved in the supply chain.

a. Type of Gypsum waste

We have three categories of Gypsum based-waste on origin:

- Production waste (e.g. gypsum products which do not meet specifications and waste resulting from the manufacturing process).
- Construction waste: waste resulting from construction sites.
- Demolition waste. The last category includes both demolition and refurbishment waste and is the most complex to address because the waste stream includes other construction materials (such as plasters, paints & screeds etc.).

Recycled with ease:

- Production waste is generally recycled by the factories and used as raw material. Therefore this measure is waste prevention.
- Construction waste collection and recycling has started and is increasing in Scandinavia, France, the UK and Benelux. However the re-incorporation rate of the recycled gypsum in the manufacturing process differs from country to country and from plant to plant.

Recycled far less demolition waste for the following reasons:

- The buildings are currently crushed and not dismantled, thereby impeding the sorting of plasterboard before the building is demolished;

[2] http://ec.europa.eu/environment/gpp/second_set_en.htm

- Plasterboard is a relatively new product used in construction after the second world war and we are now only beginning to dismantle buildings with plasterboard linings;
- Gypsum demolition waste tends to be contaminated (screws, vinyl wall paper etc.) this renders the treatment more complex at higher costs and limits the ability to use the resulting material.

b. <u>Deconstruction current practices</u>

To properly manage C&D wastes in the construction works, a separation and selection of those recyclable wastes must be done "in situ". This practice is even more important when demolishing a building, as it is in the demolitions where more C&D wastes are generated.

The main obstacle facing the selective demolition, today, is the fact that both architects and builders, saw their creations as permanent and did not foresee the dismantling at the end of the useful life of the building.

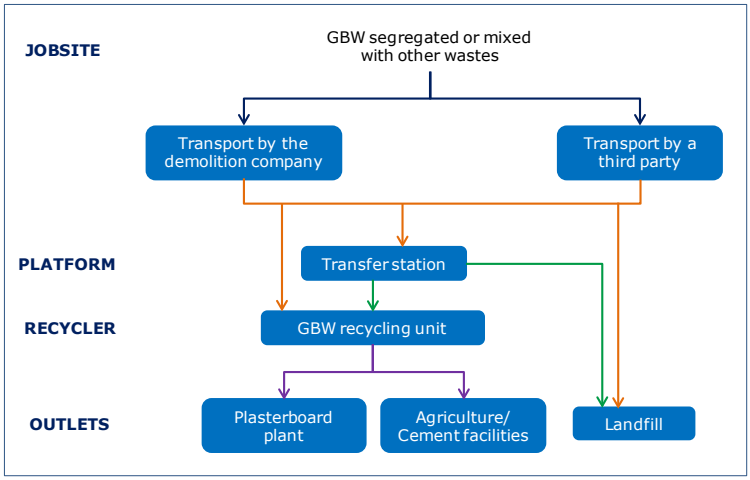
Designing a building in order to ease its assembly must also lead to ease of its disassembly, for future re-uses and recycling. Principles of design for ease of assembly, or ease of construction, should be adapted to become principles of designing for disassembly.

The main difference between demolition and deconstruction is that the second one pays special attention not to damage building materials so these can be re-used or recycled in the future.

There are considerable differences between countries which are usually practicing demolition and countries which do not. In the countries where deconstruction is a usual practice (the UK, France, Belgium, the Netherlands) gypsum-based wastes are generally segregated from the other waste, but in countries where this practices is not usual (Greece, Spain, Poland) plasterboards and gypsum blocks are generally mixed with other construction and demolition wastes.

In the countries usually practising deconstruction (**the UK**, **France**, **Belgium**, **the Netherlands**), plasterboard is often stripped out on site **by hand**. Most of the time the fixing (screws, nails) and undesirable materials (cables, various plastics) are removed on site and the channel is taken off. Wall covering (paper and painting) are left on.

The figure below shows the different flows of gypsum-based waste from the jobsite to the different outlets in most of the countries.



It appears that the logistic schemes are complex. They depend in particular on the presence or not of a type of outlet in a certain area.

Legislation does not require traceability of documents; this makes it difficult to establish waste traceability. It is essential to follow waste flows not only form the jobsite to the transfer stations, but also and above all, from the transfer station to the final outlets. Thus it is recommended that legislation requires traceability documents, as the countries have to monitor qualitatively and quantitatively the rates of construction and demolition wastes in order to reach the European objectives of 70% recovery target.

There is no regulatory requirement when choosing to demolish or to deconstruct buildings in the 8 target countries. Some national schemes are starting to promote on site segregation, such as the Royal Decree 105/2008 in Spain that introduced the waste holder obligation to segregate on site different C&D waste fractions if a certain tonnage is exceeded. However, plasterboard waste is not listed and only very large buildings will exceed the specified amount of waste. The regulatory audit of the materials prior to demolition in France is another example of regulatory requirement which encourage buildings deconstruction.

The obstacles identified for deconstruction practices today are:

- Most of the architects and construction companies do not foresee the dismantling at the end of the useful life of the building.
- In countries where demolition is a usual practice, deconstruction is generally perceived as more costly. However, in countries where deconstruction is the common practice, it is generally perceived as a way of optimizing the costs.

Drivers for deconstruction

Environmental driver

If an evaluation system is followed environmentally friendly practices are usually carried out. BREEAM has been identified as the most used system in the countries under study.

Image of the stakeholder

This driver is closely related with the environmental driver, due to the fact that many companies adopt an environmental approach to spread a good image among the population.

Economical driver
Deconstruction is a way of optimizing costs in countries where the end route for mixed waste is more expensive than for segregated waste. Some interviewees admitted that, if deconstruction is not the most favourable option from an economical point of view, they will not opt for this choice.

c. Recycling current practices

The recycling market in Europe is mature in the UK, The Netherlands, Belgium, France and Scandinavia. The average recycling rate for the four countries is 19%. In the other countries considered in the survey only production waste is recycled, i.e. 5%. Most of the plasterboard plants have simple equipment to crush production waste for its reincorporation into the manufacturing process

We have two worldwide leaders- Gypsum recycling International and New West Gypsum recycling and a variety of challengers mainly in the UK and France. Benelux (covering Belgium and the Netherlands), France and the UK have gypsum recycling systems in place. One French gypsum manufacturer operates a recycling facility inside its own plants for C&D waste. He combines recycling and manufacturing activities.

The major competitive factors for the recyclers are:

- Formulation and technology innovation
- Cost effectiveness and pricing
- Technical support and service
- Alliances with distributors and key end users

The recyclers in the mature market have the state of the art technology. They process gypsum and plasterboard waste from construction, renovation, demolition activities for close loop recycling, i.e. for re-incorporation into the manufacturing process. The core gypsum itself is processed through a series of stages to render it to the manufacturer's specification. Great care is taken to ensure that physical impurities are removed from the material and the final product is stored in a dedicated location in order to avoid cross-contamination of gypsum powder and paper.

Potential contaminants, apart from mechanical contaminants (screws nails, paints, metals, wood, plastics, etc), reported by the manufacturers and recyclers within the GtoG project are listed below:

- Asbestos. Some countries require an extensive analysis before any demolition or renovation work. This analysis can be requested by the gypsum recycler.
- Vinyl based wall linings have to be separated before the processing, because the elasticity of the material makes difficult the crushing and tearing.
- Glass fiber mesh has to be separated from gypsum waste before the processing.
- Lead based paints. The gypsum waste received can require an analysis report confirming that the waste does not contain any lead based paint.
- Laminates and insulation material (sandwich panels: polystyrene glued to plasterboard). They have to be processed by a specialist recycler at a higher cost.
- Heavy metals content in the gypsum demolition waste

d. Re-incorporation into the manufacturing process: current practices

The reincorporation of the production waste generated during the manufacturing process in plasterboard manufacturing is important as waste prevention is the priority within the waste hierarchy. Gypsum production waste can be simply crushed and mechanically sieved for inclusion with natural gypsum sources directly in the manufacturing plant. As the quantity of production waste is small compared to the entire input of raw material (natural and/or FGD gypsum) in many cases it is not necessary to separate paper from the gypsum core.

Re-incorporation needs further research and development when a high percentage of recycled gypsum is re-incorporated in the manufacturing process. Then the purity of gypsum becomes essential. Recycled gypsum need further grinding and generally plants are looking for specific grading (particle size). The general practice is to control the paper content amount in the recycled gypsum generally below 1%.

Higher recycling standards are needed for re-incorporation of recycled gypsum in to the plasterboard production exclusively using FGD Gypsum. Intensive sieving is then required to obtain a good grain size comparable to FGD gypsum particle size.

Consistency is closely related to both the supply volumes over time and the quality of recycled gypsum (type, grading, paper content, moisture...) .Consistent volume and quality enables a uniform reincorporation of recycled content in the final board product, effectively promoting an increase in the recycled content without damaging the manufacturing process. You can face over-supply or under-supply of plasterboard waste process which can both disrupt the re-incorporation in the manufacturing process or in case of over-supply make it impossible as the plant might not be technically capable of absorbing the recycled gypsum in that case.

Drivers for recycling gypsum waste

	Countries under study	**Most listed driver for recycling**
TARGETS COUNTRIES IN THE GTOG PROJECT	Belgium	Resource efficiency, customer's request and GPP requirements
	France	Cost reduction
	Germany	Resource efficiency
	Greece	Customer's request and cost savings
	Poland	Improvement of raw material quality
	Spain	Resource efficiency
	The Netherlands	Resource efficiency
	The UK	Industry voluntary agreement with government

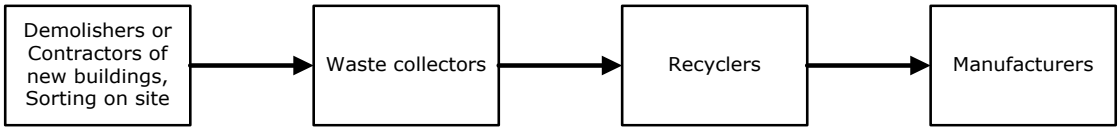
OTHERS	Austria	Cost reduction and sustainability
	Italy	Customer's request and cost savings

e. Conclusions

A strong cooperation within the supply chain is needed for effective close loop recycling. For this to happen effectively, we still face a long way to go.

Indeed, the business model differs from country to country according to the culture and environmental legislative framework of that country. However there are main characteristics which are valid for any kind of C&D waste recycling.

The C&D and Gypsum based waste recycling systems always involve more than one operator. Each operator has its own responsibility in the economic, technical and environmental efficiency of the recycling of the C&D waste stream:



Waste collectors can also be recyclers and recyclers can also organize the waste collection. Manufacturers can also be recyclers (having internal recycling facilities) and they can also collect waste. Some gypsum manufacturers have put in place take back schemes for collecting construction waste.

The efficiency of the value chain also depends on the monetary value of the recycled C&D gypsum waste: metal has infinite value and is thus recycled. Plasterboard is a commodity and has little monetary value for the waste collectors, the demolishers or the contractor.

The sorting at demolition and construction sites will happen for plasterboard if:

- National authorities push for dismantling, recycling or recovering of the plasterboard waste – by giving a positive legal context and appropriate incentives even more so when the recycling market is not mature;
- other types of waste of high monetary value are recovered at the same time;
- Audit of gypsum-based waste is done prior to demolition;
- Logistics are optimized.

Otherwise, the landfill route will still be seen as the easiest and often most economically viable route.

6. Next steps

Pilot projects will be carried out in the following countries:

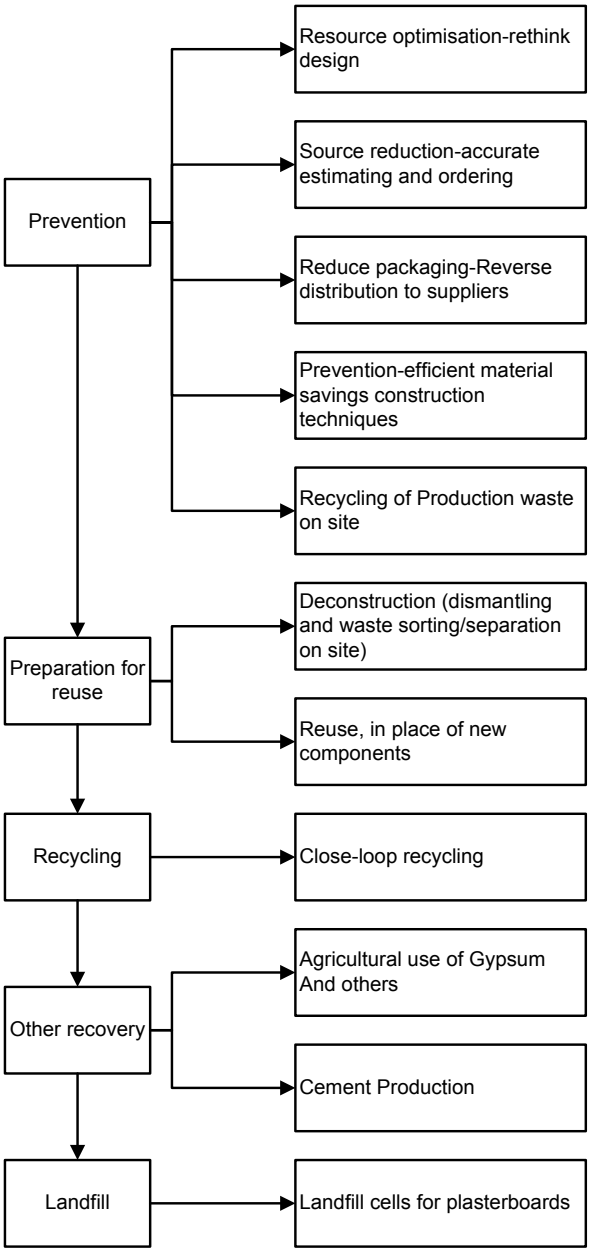
1. Belgium
2. UK
3. France (2)

4. Germany

In each country, deconstruction will take place in running dismantling project. The plasterboard waste will be transferred to the recyclers who will process it and transfer the recycled powder to the five manufacturer's plants to be re-incorporated in the production process. Gypsum specifications will be drawn upon the trials results in the 5 manufacturer's plants comparing them to the specifications already achieved in those countries.

Economic environmental and social indicators will be used to measure each step of the chain (deconstruction-recycling and re-incorporation).

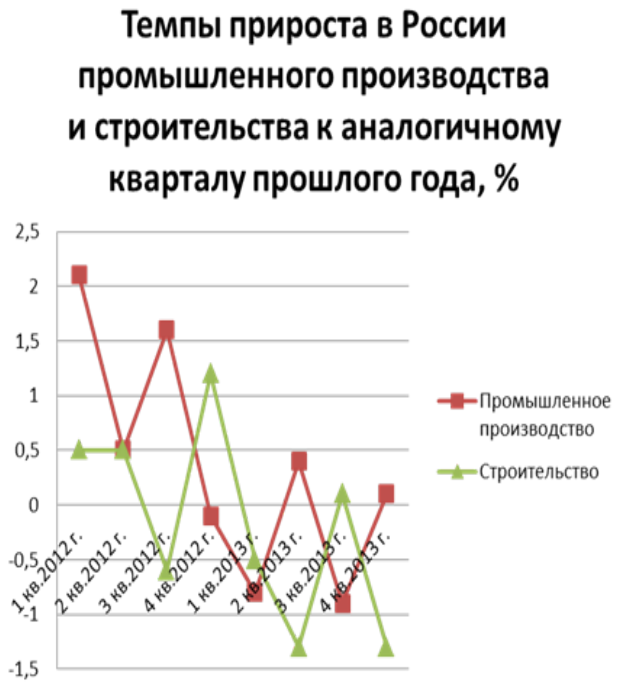
Gypsum Waste Hierarchy Model



Гончаров Ю. А., Бурьянов А.Ф.

Состояние и перспективы развития гипсовой отрасли России

Прежде чем перейти к описанию состояния гипсовой отрасли, коротко охарактеризуем состояние экономики России. В прошлом году, к нашему сожалению, темпы роста ВВП резко снизились. При этом тренд остается нисходящим.



Темпы роста гипсовой отрасли России резко снизились. Основные объемы потребления гипса приходятся на сухие строительные смеси и ГКЛ. При этом на первое место вышли сухие строительные смеси. На третьем месте по потреблению гипса с долей 12% стоят гипсовые плиты (ПГП).

Источником сырья для гипсовой отрасли России является исключительно природный гипсовый камень. Причины:

- богатые залежи гипса в России (№1 в Мире по запасам);
- отсутствие реа-гипса в России;

- технологические сложности для переработки больших объемов фосфогипса.

Емкость рынка гипсовых сухих строительных смесей (ССС) России достигла 3,5 млн. тонн. При этом темпы роста продолжают снижаться и прогнозируются на уровне 4% на 2014 год. При этом конкуренция ужесточается не только за счет открытия новых заводов в России, но и за счет импорта: много смесей на Юг России завозится из Турции.

Емкость рынка гипсокартонных листов (ГКЛ) в 2013 году достигла 310 млн. квадратных метров. При этом темпы роста снизились до 2-4% в год. Несмотря на прекратившийся рост емкости рынка продолжают открываться новые заводы: в прошлом году построено 3 новых завода общей мощностью 75 млн. квадратных метров в год (24% от емкости рынка). Это привело к снижению загрузки мощностей до 62% с трендом к дальнейшему уменьшению. В таких условиях цена продукции начала снижаться и, как показывает опыт других стран, может дойти до инвестиционно-непривлекательного уровня в ближайшие 1-2 года.

Исходя из вышеизложенного, прогноз развития гипсовой отрасли России на ближайшие годы будет связан со следующими трендами:

1) Насыщение рынка и стагнация: снижение темпов роста продаж гипсовых продуктов;

2) Рост количества участников: на рынок продолжают входить глобальные игроки и открываются заводы независимых участников;

3) Существенное превышение мощностей над спросом – недозагрузка мощностей, простои оборудования, снижение цены реализации продукции и, следовательно, снижение прибыльности бизнеса;

4) Неценовая конкуренция - расширение ассортимента, повышение требований к качественным и техническим характеристиками выпускаемых продуктов.

.

ELISSA: An Energy Efficient LIghtweight-Sustainable-SAfe-Steel Construction concept based on Drywall Systems

M. Founti[1], D. Herfurth[2], H-U. Hummel[2]

[1]National Technical University of Athens, Laboratory of Heterogeneous Mixtures & Combustion Systems, Heroon Polytechniou 9, Athens, Greece

[2]Knauf Gips KG, Am Bahnhof 7, Iphofen-97343 GermanyD.A.

Abstract

The paper presents the concept of the ELISSA: "Energy Efficient LIghtweight-Sustainable-SAfe-Steel Construction" project, financed by the European Commission in Framework Programme 7 in the frame of the NMP theme (EeB.NMP.2013-1: Nanotechnology for multifunctional lightweight construction materials and components). The overall aim of the project is to implement commercial or close to the market nanomaterials (such as super insulation materials in the form of aerogels and Vacuum Insulation Panels) and to "tune" their properties and method of application in order to induce improved thermal, structural/vibration/seismic and fire performance to multi-functional light-weight steel/drywall prefabricated systems.

The project intends to integrate modern design and construction methods with novel components and materials collaborating with the structure. Earthquake - vibration - noise and fire-safe solutions will be developed and demonstrated in drywall, steel-frame construction accounting for long-term seismic and fire safety.

The paper presents an introduction to the types of drywall systems that are ideal for the ELISSA concept and presents an overview of the current status of superinsulation materials that could potentially be applied to overcome current thermal and design weaknesses of drywall construction.

1. Introduction

The construction sector is central to the overall economy of the European Union, accounting for more than 10 % of GDP, employing more than 16 million people [1], providing accommodation and infrastructure and playing a prominent role in the global marketplace. It is a major source of revenue from exports and an evident contributor to the quality of life for all citizens. Climatic change, growing safety consciousness and increasing quality-of-life expectations impose growing demands on the designers and builders of dwellings.

Modular buildings using lightweight (cold formed) steel skeletons/frames and dry-wall systems can be constructed very quickly, are flexible, economical, with good energy performance, offer advantages in relation to vibration control and they fulfill all EU building regulations. Plasterboards, a widely used commodity in drywall construction, are commonly used as passive building elements, as infill wall, ceiling and flooring elements with low shear stress properties connected to a sub-construction based on metal studs of various geometries. They are easy to apply and exhibit good mechanical and thermal properties. The combination of lightweight cold formed steel skeleton with drywall systems offers better thermal properties, additional load-bearing capability, increased partition heights, wider floor spans and better fire resistance. In

the context of building fire safety, gypsum plasterboards are capable of slowing the penetration of fire through walls and floors, due to the endothermic gypsum dehydration process that takes place in high temperatures [2, 3, 4]. The mounting and fixing of such elements is state of the art. This proven combination makes them ideal for the development of the ELISSA thermally efficient, fire and earthquake proof concept which aims to deliver multi-functional lightweight steel/drywall prefabricated components of improved thermal, fire, vibration and seismic performance as a result of appropriate nanomaterial deployment.

1.1. The ELISSA concept

Current anti-seismic design with lightweight steel frame and drywall systems is limited to non-load or static load bearing elements, which have to be isolated in case of severe vibration-resonance. Structural frames are not optimised for extreme loads (e.g. under seismic or fire conditions) and are not coupled to other load-bearing elements. Drywall elements do not take up abrupt changes in load distribution and therefore cannot sustain severe deformations. These have to be coupled to the known thermal bridge and humidity/corrosion problems associated with steel structures. Overall, no commercial structural components/building elements exist that can address thermal problems and at the same time suspend or absorb any external excitation.

Although the probability of a major earthquake in most EU regions is low, except in the Mediterranean/Balkan area, current building codes [5] require earthquake resistant design in moderate (or even low) seismic regions. An earthquake may initiate fire in the damaged buildings. Recent seismic activity in Italy (L'Aquila, 2008, Modena, 2012) has highlighted the need for the development of low-cost thermally efficient, earthquake and fire resistant structures that could be easily dispatched and quickly setup in disaster-stricken areas.

The above problems cannot be solved with conventional technology. New scientific knowledge and radically new materials and technologies are necessary in order to efficiently address the material inefficiencies and the technical limitations. Flexible but robust building schemes have to be developed, capable of fulfilling residential needs of everyday comfort (thermal, man induced vibrations, indoor air quality), of occasional sporadic security (flood, fire) and the once in a life-time need of extreme safety in adverse conditions (earthquake). Recent advances in nano-science open up the possibility of creating lightweight multi-functional products with improved thermal, structural and fire-safety properties.

However, to deliver these benefits to the next generation of buildings, it is essential to find ways of "tuning" the properties and performance of commercial nanomaterials to the mechanical, thermal, fire, acoustic and environmental performance of lightweight steel/drywall elements, to develop practical methods for their combination/application with commercial lightweight products, find methods for implementing them, that could be easily scaled up for industrial production, create manufacturing processes for these multi-functional products at an attractive economic price and develop methodologies for assessing the health and environmental impact of the new multi-functional products that deploy nanomaterials.

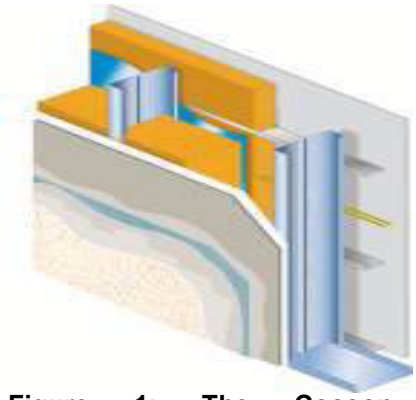


Figure 1: The Cocoon "Transformer" static load bearing system

ELISSA (www.elissaproject.eu) is a collaborative project with a budget of 5.3 M€ and over 3.6 M€ EU funding, that started on the 1st September 2013 and will end in August 2016. Eleven partners from five European countries, with expertise in the areas of drywall systems, production of pre-fabricated elements, anti-seismic design, structural dynamics, nanomaterials, fire-retardant materials, thermal, fire and structural modeling and experimentation work together to address the above described challenges.

The ELISSA concept couples modern construction practices (prefabricated elements with drywall systems) with advanced insulation materials to develop a new type of energy efficient, vibration, earthquake and fire safe building based on pre-fabricated elements.

The particular developments of the ELISSA project are based on the only European static load-bearing system with a European Technical Approval, called "Transformer", (Figure 1) which has been developed and patented by the project partner COCOON [6].

1.2. COCOON: The "Transformer" elements

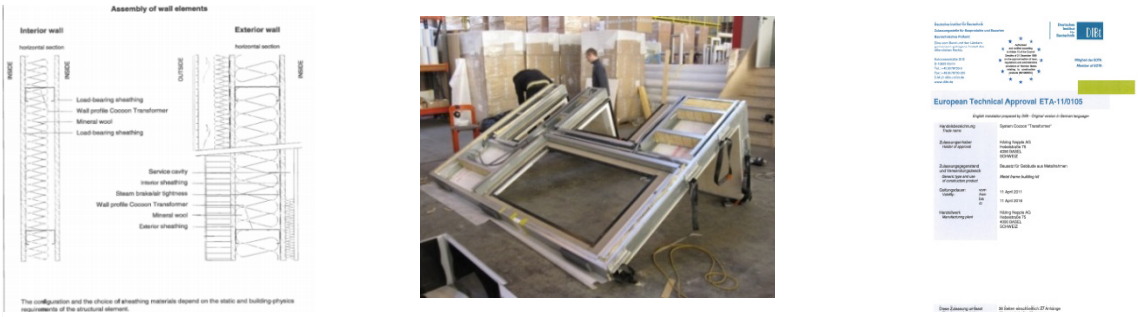


Figure 2: (a) cold formed lightweight steel frame (b) EOTA certificate

The COCOON [6] "Transformer" system (Figure 2) consists of industrially prefabricated load-bearing room-separating wall and floor elements which are brought to the site as assembled elements of varying completion rates and locally mounted to a metal frame building. The wall and floor elements consist of thin-walled, cold-framed U- and C- formed profiles made of steel with a double-sided sheathing of gypsum fibreboards.

However, all steel framed walls have relatively low thermal resistance and high risk of condensation in comparison with e.g. wood framed assemblies, due to intense thermal bridging caused by the steel structural members. Another often reported problem associated with the steel framing is significant temperature variations on the wall internal surfaces. Spots above the steel profiles can present different temperatures from areas adjacent to wall cavities.

Thermal bridging and risk of condensation are normally reduced in the Transformer concept through the "warm-frame" principle, which refers to fixing thermal insulation to the external face of a structural frame in order to reduce thermal bridging across

structural members. An additional insulation is often placed between the light steel elements, in order to further reduce U-values. Previous investigations with nanomaterials [7] include installation of aerogel strips on top of the steel purlins or aerogel as an addition to the compressed fiberglass insulation that was draped over and between the purlins.

Not all building elements (e.g. cladding, roof covering, windows, doors, stairs, surface covering, service installations, complementary structures–including substructure, foundations etc), which are required for a finished construction works are part of the Transformer system. This also applies to additional load-bearing components (e.g. beams or steel girders for concentrated loads/point loads) which are needed for each single construction works according to the static calculation.

The Transformer system is used for single-floor to at most four-floor (ground floor and 3 upper floors) dwellings or buildings with comparable indoor climate and comparable use or for additions of stories on existing buildings (also more than 4 entire floors). The indented use should be assessed for each individual case depending on the climatic boundary conditions.

Prefabrication of the Transformer modules allows a substantial reduction in construction time. It offers superior precision of execution and shorter construction schedules. For example, construction of a single-family dwelling can advance far enough within only 3-4 days to allow work on the interiors to begin. The "just in time" production and assembly means that no prolonged storage of materials on site is required. Building waste is kept to a minimum as well.

1.3. Application of nanomaterials in lightweight steel construction

Nanotechnology, in general, is thought of as a way to improve the properties of conventional materials, thereby directly reducing resource requirements and emissions of, for example, carbon dioxide by improved thermal behaviour. Some applications also benefit from increased strength, durability and fire resistance introduced by nano-enhanced materials.

Advances in nanoscience open up the possibility of creating lightweight steel-framed building elements with improved thermal, mechanical, structural and fire-safety properties. To our knowledge, cost efficient nanomaterials embedded in multifunctional construction based on steel frames have not yet been applied. At

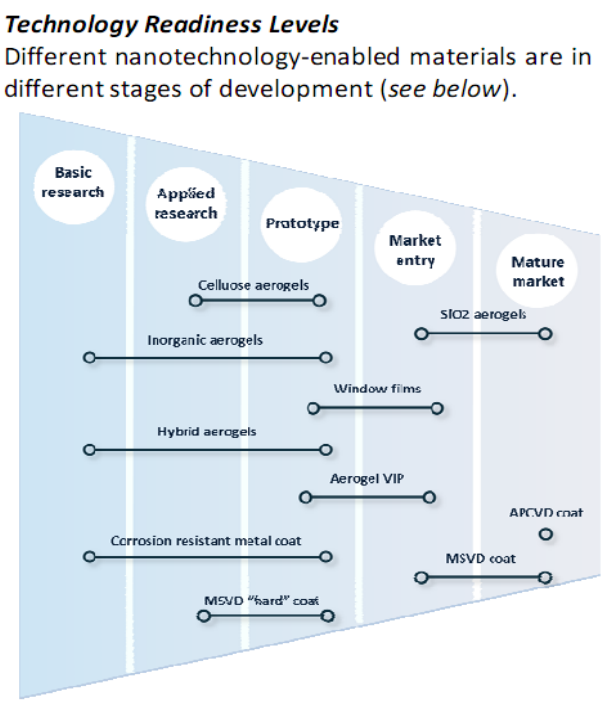


Figure 3: Development stages of nanotechnology-enabled insulation materials [9]

present, nanomaterials for construction applications are commercially available as functional coatings and panels or packed beds, particularly designed for thermal insulation in solid buildings.

Table 1 Nanomaterials currently applicable on construction materials [8]

Material	Functionality introduced	Nanoparticle	Type of introduction
Concrete	Self-cleaning surface (photo-catalytic) Increased durability	TiO_2	Surface layer
	Ultra strong concrete Corrosion reduction	SiO_2 (silica fume)	Mixed in matrix, filler to improve material strength
Insulation material	Improved insulation properties against health, cold, fire or a combination thereof	Aerogel, often SiO_2 or carbon based	Nanoporous material
Coatings	Improved surface penetration, coverage Reduce layer thickness		Nano-sized dispersions
	Transparent coatings		Nano-sized ingredients
	Photocatalytic, self-cleaning, hydrophobic properties	TiO_2, ZnO, SiO_2	Additive in the coating
	Anti-bacterial	TiO_2, ZnO, Ag	Additive in the coating
	Scratch resistance	SiO_2, Aluminum oxide	Additive in the coating
	Easy to clean surfaces	Carbon fluorine polymers	Additive in the coating
	Fire retardant	TiO_2, SiO_2, nano-clays	Additive in the coating
	UV-protection of wood	TiO_2, SiO_2, CeO_2	Additive in the coating
	Decolourisation of wood by tannin	Nano-clays	Additive in the coating

Table 1 provides an overview of nanotechnology as currently applied in construction materials. Figure 3 [9] shows the status of nanomaterial insulation development for building applications, indicating that aerogels and VIPs are among those that are closer to the market. Currently available insulating nanomaterials are:

- derived via a sol-gel process with subsequent supercritical drying (aerogels) or ambient pressure drying (xerogels) resulting in monoliths, granules or powders
- compressed and annealed mouldings of fumed or precipitated silica powders with additives.
- composites with nanomaterials incorporated in conventional matrices (fibre mats, mineral wool, foams).

Silica aerogel is an especially good thermal insulator because silica is a poor conductor of heat. It is a good convective inhibitor because air cannot circulate through the lattice. If water is present in (hygroscopic/hydrophilic) SiO2-aerogels the thermal performance becomes worse and monoliths/granules can degrade (break) (water cannot be completely removed). As a result, aerogels in building applications are usually used with a hydrophobic inner surface.

Table 2 provides an overview of insulation based on nanomaterials (aerogels, fumed or precipitated silica) as well as vacuum insulation panels [10]. Although the thermal

performance of available (non-evacuated) nanomaterials is already remarkable (down to 0.012 W/mK, Table 2), there are still limitations relevant to the aim of the project. Inorganic aerogel monoliths without mechanical reinforcement are fragile and brittle, powders or granules result in dust formation and may settle uncontrolled over time. The poor mechanics are one of the main reasons for crumbling and for difficulties during handling (dust evolution, loss of structural integrity) and during service (cracking, powdering).

company	country	product type	thermal conductivity [W/mK]
aerogel based			
Thermablok	USA	mat based composite	0.014 - 0.020 (20°C)
Changsa Xingna Aerogel	China	monolith / granules	0.015 - 0.021
Aspen Aerogels	USA	mat based composite	0.0136 (25°C)
Rockwool	Danmark	glass wool based composite	0.019 (ca. 20°C)
Cabot	Germany	powder / Granules composites based hereon	0.012-0.021
Nano High-tech Co., Ltd	China	Powder / Fiber mats / VIP	0.014 - 0.020
PCAS	France	Granules / Monolith	ca. 0.020
Sto	Germany	composite panel	0.016
Gelanggang Kencana Sdn. Bhd.	Malaysia		0.02
Airglass	Schweden	Monolith	0.012
Dow Corning	USA	Powder	NA
NanoPore	USA	VIP-core	0.02
other products			
vacuum insulation panel (VIP)			
Va-Q-Tec	Germany	VIP	0.0035
Glacier Bay	USA	VIP	0.003
NanoPore	USA	VIP	0.004
fumed/precipitated silica based			
Zircar Ceramic	USA	silica powder based panels	0.019 (20°C)
Unifrax	USA	silica powder based panels	0.023 (200°C)
Porextherm	Germany	silica powder based panels	0.018 (50°C)
Promat	Germany	panel	0.023 (200°C)
Microtherm	Belgium	silica powder based panels	0.022 (100°C)

Table 2 Overview of currently available insulation based on nanomaterials (aerogels, fumed or precipitated silica) as well as vacuum insulation panels (status: mid 2012)

For construction applications, inorganic nanomaterials (SiO_2) are usually used; however, surface modification with organic components as well as the use of organic binders in the composites, that improve the mechanical properties, leads to a fire protection class that has to be further ameliorated.

Ongoing research with respect to incorporation of nanomaterials in building materials focuses on the creation of light-weight multi-functional products with improved properties (thermal, mechanical, others). Thermal properties are especially addressed, because only nanomaterials exhibit thermal conductivity less than 0.02 W/mK.

One main objective of the ELISSA project is the attachment of new insulation components to steel bars; easy application, long term stability and preservation of thermal insulation properties are hereby special requirements. Currently, there are no available solutions for steel framed building elements, which provide a homogenous temperature profile on the in- /outside layer. So far thermal bridges are limiting the performance of such elements.

2. Improvements in thermal performance of prefabricated lightweight steel/drywall elements

In the frame of the ELISSA project, nano- and super- insulators are integrated and implemented as part of innovative multi-functional lightweight construction based on steel frames and drywall systems. The targeted improvements refer to:

- *Thermal sealing of steel*: The target is the elimination of thermal bridges between steel structure and gypsum elements providing a low and laterally much more uniform heat transfer from the outside to the interior of the building and vice versa. Two approaches for the insulation of the steel elements will be considered: Vacuum Insulation Panel (VIP, lambda-value about 0.005-0.007 W/(mK)) or aerogel blanket (0.014 W/(mK)) adjusted to the geometry of the steel frame.
- *Elimination of thermal bridges between different materials*: Gaps between components will be filled with rendering that is modified by nanoporous components providing overall improved thermal performance of the filling. It will ensure continuity of insulation at junctions between modules and will prevent cool external air from infiltrating into the construction cavities between each module.
- *Insulation within the wall cavity*: To provide a cost-effective solution, the cavity will be filled with economically feasible new products. Proposed solutions include commercial products that combine aerogel blankets or VIP. The target is to entirely substitute the conventional insulation materials (e.g. rock-wool/wood wool/EPS) by slim nanomaterial blankets/sheets with improved thermal and fire performance, to allow improvement of the lambda-value, reduction of insulation thickness and of the overall element thickness and weight. This will reduce overall material costs but simultaneously improve pre-fabrication and fire resistance.
- *External façade thermal insulation* by developing and implementing plaster and rendering with nano- granulates/aerogels (lambda-value less than 0.030 W/(m•K) in real application. The target is to reduce the number of required layers and develop methodologies (e.g. spraying) for putting in place at construction site.

3. Improvements in fire and seismic performance of lightweight steel/drywall system prefabricated elements.

The brittle and comparatively rigid deformation behavioural patterns of infill masonry generally causes load transfer with dangerous, brittle and unannounced collapse that can even lead to the total collapse of the building. The main advantages of drywall non-load bearing partitions are the reduction of construction weight (Table 3) and the ductile behaviour of deformation [11]. The dead load decrease of non-load bearing construction components can lead to a reduction of loads in the event of an earthquake. This makes drywall partitions ideal for use as infill walls for skeleton constructions. Even when highly deformed, drywall partitions maintain their enclosing function and do not collapse completely [12].

Table 3 Weight comparisons of infill masonry and drywall systems

Partition characteristics	Weight per unit area
Infill masonry d =11.5 cm	approx. 145 kg/m ²
Metal stud partition, single layer	approx. 25 kg/m ²
Metal stud partition, double layer	approx. 50 kg/m ²
Weight reduction	65 % to 83 %

The use of non-load bearing partitions consisting of plasterboards fixed with thin metal profiles has become the dominant approach in interior construction mainly due to their low weight, ability for height coverage up to 10 m, easy fixing, flexibility in decoration, good resistance to fire – from F30 to F120 – and good sound insulation – especially in medium and high frequencies.

In earthquake-resistant design, structures must carry the inertia forces resulting from the shaking ground and that depend on the response /stiffness characteristics of the building. The structure must be designed for a frequent event, when the damage limitation requirement must be met (serviceability); and for a rare event, when the collapse has to be prevented (safety). Designing for gravity load and for wind load can also be carried out, by requiring elastic behaviour of the structure.

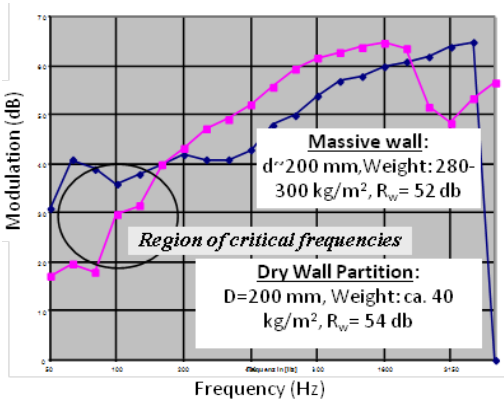


Figure 4: Frequency response of Massive walls and Drywall partitions

KNAUF has analysed the performance of drywall systems versus massive walls at frequencies corresponding to the range encountered during an earthquake, external shock, vibration (e.g. traffic) and acoustic noise (Figure 4). It is obvious that there is need to improve the current low frequency vibration-response deficit of lightweight partitions in comparison to massive construction. This drawback considerably inhibits the wide application of load bearing lightweight elements and partitions. Until now, there exists no practical solution to the problem.

Gypsum (-cement) plasterboard is an important fire protection material used to provide fire resistance to steel constructions by reducing their temperature rise. Due to its low thermal conductivity plasterboards act as thermal insulator. When a plasterboard is exposed to fire, both the free water and the chemically bond water are removed, consuming a large amount of energy and reducing temperatures fire spread. However, compressive strength and elastic modulus decrease because of micro-structural changes. At present, insufficient analytical and design tools are available to permit the prediction of fire behaviour of different plasterboards and to be in agreement with fire test results under different fire conditions. This is not surprising since when plasterboard is exposed to different fire conditions, different temperature gradients will be generated. This leads to different rates of moisture movement (mass transfer), which in turn depends on the composition of the plasterboard, (different decomposition rates of minerals). In order to prevent the buildup of pore pressure and possible spilling, low percentages of fibres (polypropylene or rubber) are sometimes added, which create micro channels through which water vapour can exit when the fibres are burnt. Recent observations indicate that chemical decomposition, moisture transport (mass transfer), heat transfer and mechanical properties need to be considered simultaneously in order to adequately assess the fire behaviour of plasterboards under fire conditions [13].

Today, there is an increasing trend to improve the passive fire protection behaviour of building materials. The aim is to achieve an inherently safe fire protection due to the reduction of the heat flux to load-bearing structural members by heat sinks. Primarily, presently available dry-wall systems (gypsum or cement) satisfy this requirement but have the disadvantage of shrinking under fire condition and therefore comprehensive

strength and elastic modulus decrease because of micro-structural changes. Consequently, at the interface between the structural member and the dry-wall panel, stress-induced cracks occur in large number, which can reduce tremendously the heat protection efficiency leading to an early failure. Newer investigations suggest that structural failure of load bearing cold-formed thin-walled steel structures is induced by gypsum panel failures and not vice-versa.

Optimizing the entire modular dry-wall system addressing material modifications, interactions between single panel elements, interactions between panel wall elements and steel structures etc. is a challenging iterative research process linking experimental investigations with modelling work. Simulating chemical reactions as well as mineral transformation processes will support appropriate material modifications achieving better fire protection properties. In this context, the fixings between single panel elements and how to connect properly dry-wall panels elements with structural members are also of high importance. Modified or alternative fixing techniques may improve fire behaviour due to locally reduced crack-inducing stress.

The ELISSA fire and structural/vibration-seismic improvements will be achieved via:

- Nano-intumescent paints on steel studs and/or gypsum boards (to be combined with nanofoams for thermal bridge reduction). Specific formulations, i.e. intumescent systems of less hazardous flame retardant systems including non-chemical alternatives, that are (or will be) feasible from a commercial and technical point of view, will be developed.
- Aerogel or VIP sealings for steel studs to simultaneously improve thermal, structural and fire performance. The open porous compressible nanostructure could improve damping of seismic forces under low and medium seismic events (e.g. for prevention of buckling in steel columns). Hereby, low flammability is also an important issue that can be accounted by preferentially using inorganic insulation filling materials.
- Anti-seismic design, including seismic resistance (structural analysis), which will guarantee safety on two levels:
  a) Passive earthquake resistant design of a building by means of using wall and floor elements, steel frame, joints etc. which are stiff enough to withstand an earthquake. This means the structures must carry the inertia forces resulting from the shaking ground and that depend on the response and the stiffness characteristics of the building. The structure must be designed for an event, when the collapse has to be prevented. The protection goal is to prevent injury to human life although damages to the building may occur.
  b) Active anti-seismic design means to avoid damage of the building. This should become possible by means of additional active measures (such as active damping devices) which should increase the structural damping of a building. After a medium seismic event no damages should occur on a building.

4. Conclusions

Mechanical strength, thermal insulation, fire-resistance, ease of application and dynamic response to external perturbations make drywall, steel-frame prefabricated

construction an attractive option for house building, especially in areas at risk from events such as earthquake or fire. Such structures are easy and fast to erect and very flexible in configuration. The ELISSA project intends to demonstrate that it is possible to construct lightweight buildings based on prefabricated elements, using advanced design procedures and drywall systems that ensure energy efficiency, added safety, improved comfort and reduced environmental impact.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the European Commission in the frame of the FP7 ELISSA project (www.elissaproject.eu). The contribution of COCOON (Transformer system), of the Bayerisches Zentrum fuer Angewandte Energie Forschung e.V. (nanomaterials) and of WÖLFEL Beratende Ingenieure GmbH + Co. KG (anti-seismic design) is most gratefully acknowledged.

References

[1] Energy-efficient buildings ppp, multi-annual roadmap and longer term strategy, European Commission, http://www.ectp.org/cws/params/ectp/download_files/

[2] Sultan M.A. 1996. A Model for Predicting Heat Transfer Through Noninsulated Unloaded Steel-Stud Gypsum Board Wall Assemblies Exposed to Fire, Fire Technology, 32: 239-259.

[3] Manzello S.L., Gann R.G., Kukuck S.R., Prasad K. and Jones W. 2007. Performance of a non-load-bearing steel stud gypsum board wall assembly: Experiments and modelling, Fire and Materials, 31: 297-310.

[4] Manzello S.L., Gann R.G., Kukuck S.R. and David B.L. 2007. Influence of gypsum board type (X or C) on real fire performance of partition assemblies, Fire and Materials, 31: 425-442.

[5] CEN-EN 1998 -1 (2005) Eurocode 8 (EC8): “Design of structures for earthquake resistance, Part 1: General rules, seismic action and rules for buildings”.

[6] Cocoon Light structures, Häring Nepple AG, Hebelstrasse 75, CH-4056 Basel, http://www.cocoon.ch/

[7] Lawson R.M., Grubb P.J., Prewer J., Trebilcock P.J., 2007.“Modular Construction using Light Steel Framing: An Architect's Guide”. SCI PUBLICATION pages 272

[8] Van Broekhuizen P., van Broekhuizen F., Cornelissen R., Reijnders L., 2011. Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof, J. Nanopart. Res., 13 (2): 447-462

[9] Laszlo Bax, Observatory NANO Briefing No. 3, Nano-Enabled Insulation Materials, 2010.

[10] Koebel M., Rigacci A., Achard P. ,2012. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview, J Sol-Gel Sci. Technol., 63:315–339

[11] Knauf Seismic Design, Ausgabe 08/2004: www.knauf.at/www/media/knaufat/downloads/.../seismic-design.pdf

[12] Tschirgin/Tscherkaschin,2004. Gutachten über die Anwendungsmöglichkeit von Trennwand- und Wandbeklei-dungskonstruktionen aus Gips-/Gipsfaserplatten in Erdbebengebieten, Kutscherenko-Forschungsinstitut, ZNIISK.

[13] Kontogeorgos D., Ghazi Wakili K., Hugi E. and Founti M., 2012. Heat and moisture transfer through a steel stud gypsum board assembly exposed to fire, Construction and Building Materials 26: 746-754.

А.М.Гавриш

Гипсовые материалы и изделия с точки зрения современного товароведения

Гипсовые материалы и изделия используются в строительстве уже много тысячелетий. Кроме традиционного и повсеместно распространенного продукта – гипсового вяжущего в последнее время широкое применение получили два гипсовых изделия: гипсокартонные плиты (ГКП) и сухие гипсовые смеси (СГС). При этом индустриальное производство ГКП насчитывает не более 100 лет, а СГС – не более 50 лет. Что же послужило толчком к созданию и бурному развитию сухого строительства на основе ГКП, а также широкому распространению сухих смесей, которое успешно вытесняет с рынка готовые к применению строительные растворы? Интересные исследования в этом направлении проводятся на кафедре товароведения и коммерческой деятельности в строительстве Киевского национального университета строительства и архитектуры.

Изучение и научные исследования в области сухого строительства с точки зрения товароведения – это новый, оригинальный и даже несколько необычный элемент широкого междисциплинарного поиска как в науке, так и в осознании новой реальности. Ведь товароведение как формирующаяся научная отрасль предполагает междисциплинарные подходы, опирающиеся в первую очередь на строительное материаловедение, физику, химию, математику, экономику, архитектуру, психологию, социологию, историю и т.д. Здесь существует большое количество аспектов, которые никогда не исследовались и не принимались во внимание в строительной практике в связи со специфическими условиями развития нашего общества, базировавшихся на принципах государственного планирования и распределения товаров и услуг. Условия рыночной экономики диктуют новые подходы как в самом строительстве, так и в области подготовки высококвалифицированных кадров. Особенно интересен в этой связи исторический аспект: калейдоскоп событий и фактов, который представляет казалось бы обычный материал в совсем новом свете.

Сухое строительство – сравнительно молодой метод отделочных и монтажных работ. Он был изобретен немногим более 100 лет назад: в 1890 году житель Нью-Йорка Августин Закет получил патент, в котором описано изготовление гипсовой плиты из нескольких шаров прочной бумаги и гипсового теста для внутренней отделки помещений [1]. Промышленное производство гипсокартона началось в США в 1912 году. В Советском Союзе этот материал был известен как «листовой алебастр» или «сухая штукатурка» [2], а производство его началось только после второй мировой войны. Конечно

потребительские свойства этого материала, комплектность поставок и технология применения сильно отличались от современных образцов [3]. Отношение к этому довольно прогрессивному методу видно из следующего примера: единственная книга о сухом строительстве в СССР была издана тиражом всего 50 экземпляров [4].

На территории современной Украины во времена Советского Союза существовало 3 завода по выпуску сухой штукатурки – в Киеве, Харькове и г. Соледар Донецкой области. Госплан распределял продукцию по строительным организациям, но они, зачастую, отказывались ее принимать и применять, мотивируя это различными причинами и, в первую очередь, низким качеством ГКП. У потребителей сложилось устойчивое представление об этом материале как о хрупком и непрочном, что влияет на развитие сухого строительства и на современном этапе.

Только с приходом в середине 90-х годов прошлого столетия на украинский рынок немецкой компании Кнауф ситуация начала меняться в положительную сторону. Инвестиции компании Кнауф в современное технологическое оборудование, взвешенная маркетинговая стратегия, направленная на продвижение комплектных систем сухого строительства и на обеспечение высочайших показателей качества, а также инвестиции в обучение строителей и архитекторов современным технологиям [5] сыграли решающую роль в том, что плиты Кнауф заняли определенное место на рынке стеновых и отделочных материалов Украины.

Сегодня гипсокартон – одна из ключевых позиций при внутренней отделке и планировании пространства помещений. При изучении занимаемой рыночной позиции ГКП среди других, более традиционных строительных материалов, следует отметить, что сухое строительство представлено в двух сегментах строительного рынка: во-первых, это конструкционные материалы для возведения межкомнатных перегородок и, во-вторых, это облицовочный материал для внутренней отделки здания. Поэтому товароведческий анализ доли гипсокартона в вышеназванных сегментах строительного рынка подразумевает определение товаров-заменителей ГКП и их суммарного соотношения [6].

Исходя из технических характеристик материалов и строительной практики, в качестве товаров-заменителей конструкционных материалов для устройства межкомнатных перегородок могут выступать:

а) все виды мелкоштучных стеновых материалов: кирпич, камни керамические и силикатные, камни и блоки из цементных бетонов, пенобетонные изделия, газобетонные блоки и др.;

б) каркасные конструкции с использованием: плит гипсокартонных; плит и погонажных изделий на основе древесины – ДВП, ДСП, деревянных досок, МДФ и

т.п.; магнезитовых плит; цементных плит; пластиковых и стеклопластиковых перегородок;

в) сборные элементы конструкций для жилищного и гражданского строительства на цементном вяжущем, которые широко используются в панельном домостроении.

Следует отметить, что в течение 2004-2007 гг. объемы производства всех конструкционных материалов для устройства межкомнатных перегородок имели положительную динамику роста. В течение 2004 – 2010 гг. стабильный прирост объемов производства демонстрировал рынок гипсокартонных плит (исключением является лишь 2009 г., в котором произошло падение объемов выпуска на 30%). В 2008 – 2009 гг. падение производства отмечается по всем сегментам рынка конструкционных материалов. А уже с 2010 года отмечается тенденция роста по всем материалам, кроме кирпича керамического (рынок «сузился» еще на 17%). В 2011 году наблюдается перераспределение структуры рынка стеновых материалов для межкомнатных перегородок: опять выросла доля кирпича, а также сборные элементы конструкций из железобетона, а доли других товаров-заменителей, в том числе и ГКП, уменьшились. В 2012 и 2013 годах все эти виды материалов продемонстрировали дальнейшую тенденцию к сокращению объемов производства и падению реализации.

Исходя из результатов проведенного анализа, наибольшее распространение в качестве конструкционного материала для устройства межкомнатных перегородок получили в последнее время стеновые строительные материалы на основе цементных бетонов (пено- и газобетонные блоки) (31%), на втором месте – гипсокартонные плиты (28 %), на третьем – керамический кирпич (22 %), на четвертом – элементы конструкций сборные для жилищного и гражданского строительства (15%). Рынок характеризуется большим количеством товаров-заменителей и игроков, доля крупнейших игроков не превышает 16%.

Таким образом, сухое строительство не смогло занять лидирующие позиции на рынке межкомнатных перегородок, что связано по нашему мнению с двумя факторами. Во – первых, это консервативное отношение к легким каркасным конструкциям, которое присуще нашему менталитету и отмечается многими авторами. Так известный немецкий философ А. Шопенгауэр в своем труде «Мир как воля и представление» утверждал, что понять архитектурное творение и наслаждаться им возможно только в том случае, если оно раскрывает в полной мере многогранные силы, свойственные грубой каменной массе. А если бы мы узнали, что это сооружение не из камня, наше удовольствие было бы намного меньше, так как мы бы воспринимали его как декорацию [7].

Во – вторых, довольно низкий уровень применения ГКП в качестве межкомнатных перегородок обусловлен и бытовавшем в Советском Союзе представлении о довольно низких потребительских свойствах этого продукта, о чем сообщалось выше. Подтверждением этого послужил опрос строительных

компаний и компаний представителей заказчика, проведенный в рамках рыночных исследований на кафедре товароведения КНУБА. Из восьми опрошенных компаний подавляющее большинство (семь) сообщили о своем нежелании использовать ГКП, так как покупатели, узнав о том, что межкомнатные перегородки устроены сухим способом, зачастую отказываются от приобретения такой квартиры и ищут другую (с перегородками из каменных стеновых материалов) или же требуют существенных скидок.

При анализе рынка материалов для внутренней отделки помещений выделяют следующие товары-заменители:

а) сухие смеси на цементном или гипсовом вяжущем;

б) готовые к применению известково-песчаные или другие растворы;

в) плиты гипсокартонные.

В течение 2003 – 2008 гг. наблюдалась четкая тенденция к росту производства сухих смесей на гипсовой основе и гипсокартонных плит. В 2009 году произошло падение объемов производства во всех сегментах рынка сухих смесей. В 2010 году почти одинаковый прирост в 15% продемонстрировали рыночные сегменты: гипсокартонные плиты и гипсовые вяжущие, в 2011 позитивная динамика сохранилась, а в 2012 гипсовые материалы уступили свои позиции строительным растворам.

Сегодня статистическая информация по метражу отделочных площадей не собирается, основной объем товаров-заменителей, входящих в товарный рынок отделочных растворов для внутренних работ, используется также в других сферах строительства: гипсокартонные плиты используются в качестве межкомнатных перегородок; цементные растворы – для внешней отделки. Поэтому для расчетов объемов рынка сухих смесей и плитных материалов применялись определенные корректирующие коэффициенты.

После проведения подсчетов было установлено, что объем рынка сухих смесей и плитных материалов для внутренней отделки составил 278,2 млн. кв. м. Почти половина (49 %) рынка приходится на гипсовые смеси, 40 % приходится на известково-цементные смеси и 11 % на гипсокартонные плиты.

С 2003 года на рынке материалов для внутренней отделки помещений произошли значительные структурные изменения. Так, существенно возросла доля использования сухих смесей на гипсовой основе, также существенно возросла доля гипсокартонных плит в качестве отделочного материала. Структурные изменения можно объяснить двумя главными факторами, во-первых, ценовым, ведь строительные материалы на гипсовой основе выросли в цене меньше, чем материалы на основе цемента. Во-вторых, меньшими трудозатратами при использовании гипсокартонных плит по сравнению с традиционными методами отделки стен с использованием мокрых процессов.

В научной литературе принято различать несколько этапов развития товароведения как науки. На начальном этапе применялся описательный характер научных обобщений, в котором выявлялись качественные различия конкурирующих товаров и, особенно, товаров-заменителей с определением их потребительной стоимости. Во втором – технологическом - этапе развития товароведения, который господствовал в прошлом и позапрошлом столетии и был обусловлен бурным развитием науки и техники, основной задачей было создание товаров с заданными потребительскими свойствами, а также разработка методики определения их качественных показателей. В настоящее время товароведение переживает так называемый коммерческий этап. Сейчас одной из приоритетных задач товароведения является изучение и формирование ассортиментного ряда товаров, а также прогнозирование продаж товара на всех этапах его жизненного цикла. Какие же перспективы имеют гипсовые материалы и изделия на рынке строительных материалов Украины с точки зрения современного товароведения? Среди прочих факторов (ухудшение покупательной способности украинцев и необходимость в связи с этим изменения ценовой политики производителей товаров и услуг; возможность использования преимуществ быстро развивающегося сегмента новых современных каналов коммуникации, чтобы донести информацию о своих товарах потребителю; социально-ответственный маркетинг и т.п.), которые будут влиять на рыночную ситуацию в целом, специалисты называют возрастающее внимание потребителей к экологически чистым продуктам и товарам, произведенным с наименьшим воздействием на окружающую среду [8]. Эта тенденция представляет собой определенный шанс для дальнейшего роста доли гипсовых материалов и изделий на украинском рынке, так как гипс имеет ряд экологических преимуществ по сравнению с остальными товарами – заменителями.

Специфика рынка строительных материалов заключается кроме всего прочего еще и в том, что имеются как минимум две целевые группы, участвующие в процессе потребления, и имеющие, зачастую, противоположные интересы. Заказчики строительства и строительные компании используют стройматериалы для создания жилья, которое реализуется затем на рынке. Они заинтересованы в прибыли, т.е. в минимизации затрат во время строительства и как можно более высокой цене за квадратный метр. Конечный же потребитель – покупатель жилья – заинтересован в качестве жилья, которое невозможно без современных высококачественных строительных материалов и технологий, и в наиболее низкой цене. Регулирует это соотношение цена – качество, естественно, рынок. Но с возрастающим вниманием потребителей к экологически чистым продуктам тенденции на рынке могут измениться.

Основной причиной довольно быстрого роста сухого строительства, а также повсеместное распространение сухих смесей специалисты связывают с определенным потребительским свойством этих продуктов – их технологичностью. И действительно, благодаря современным технологиям

применения ГКП и СГС строители смогли экономить время, трудозатраты и другие материальные ресурсы, а также существенно повышать качество отделки. Основным же препятствием на пути развития сухого строительства выступают описанные выше факторы: в первую очередь менталитет (строительное мышление в камне) и предрассудки от незнания возможностей современных технологий. Устранению этих предрассудков способствует популяризация экологического и рационального строительства, исходящая из тенденций устойчивого развития.

Согласно директивам Евросоюза с 2021 года, т.е. уже через 8 лет, все вновь построенные жилища должны быть энергопозитивными строениями (Plus-Energie-Haus), т.е. они должны вырабатывать энергии больше, чем потреблять. Концепция такого строения предполагает применение современных стеновых и теплоизоляционных материалов для уменьшения энергозатрат с одной стороны и использование альтернативных источников энергоснабжения – с другой. В соответствии с этими директивами Федеральное министерство строительства ФРГ с 2006 года финансирует научно-исследовательскую инициативу «Построить будущее» (Zukunft Bauen) [9]. В рамках этой инициативы представители ФРГ участвовали в 2007 году в конкурсе «Солнечное десятиборье» (Soledar Decathlon), который проходил в столице США Вашингтоне. Победителем в этом конкурсе стал разработанный в Дармштадском техническом университете под руководством профессора Манфреда Хеггера (Manfred Hegger) проект энергопозитивного дома. Прототип такого дома, построенный министерством, демонстрируется в качестве передвижной выставки в больших городах Германии.

Интересной в нашей связи есть концепция примененных строительных материалов и технологий на базе сухого строительства. Несущая конструкция дома представляет собой деревянный каркас, обшитый различными видами плитных материалов: снаружи – это цементные плиты, внутри – древесноволокнистые и гипсокартонные. Все материалы инновативного характера: ГКП, к примеру, имеют в своем сердечнике энергоаккумулирующие вещества (материалы с изменяющимся агрегатным состоянием – PCM, от англ. Phase changing material) для улучшения комфортности внутреннего климата помещений. Такие вещества аккумулируют солнечную энергию и излишнее тепло, которое вырабатывается внутри помещения, и при необходимости отдают его обратно. Этот материал используется преимущественно в легких конструкциях, заменяя отсутствующие в них массивные стены, которые обычно и выполняют функцию накопителя тепла.

В строительной продукции в качестве латентных накопителей тепла применяются обычно два вида материалов: органические парафины и неорганические гидраты соли. Фирма BASF реализует под товарным знаком Micronal PSM микрокапсулированные парафины, которые применяются в гипсокартоне. Благодаря температуре перехода в жидкое состояние между 21°C и 26°C этот материал как раз предназначен для использования внутри помещений, а благодаря технологии микрокапсулирования (диаметр капсул

составляет 5 мкм) смена фаз незаметна, так как она происходит в каждой капсуле отдельно.

Применение гипсокартона с латентным накопителем тепла (например, Mirconal PSM) повышает термическую теплоемкость. Таким образом, строение в течение дня нагревается значительно медленнее, что уменьшает потребление энергии для охлаждения или полностью заменяет ее. Избыточная энергия аккумулируется в процессе изменения агрегатного состояния и выделяется только тогда, когда температура плавления не достигается, к примеру, ночью, когда отсутствует солнечная энергия и внешняя температура опускается. Измерения в уже построенных зданиях показали возможность уменьшения или увеличения температуры на 4°C, точные величины, однако, зависят в значительной степени от индивидуальных условий строения.

Применение гипсокартона в доме будущего для уменьшения потребления энергии – только один из примеров экологических преимуществ сухого строительства. С этой целью некоторые предприятия строительной отрасли Украины начали проводить добровольную экологическую сертификацию своей продукции. Одними из первых такую сертификацию прошли предприятия компании Кнауф: «Кнауф Гипс Донбасс» и «Кнауф Гипс Киев», которые получили право использовать украинских знак экологической маркировки «Зеленый журавлик», который соответствует, к примеру, немецкому «Голубому ангелу».

Экологическая сертификация была проведена органом сертификации «Живая планета», который представляет Украину в международной организации Глобальной сети экологической маркировки (GEN). Чтобы оценить влияние производства гипсовой продукции на окружающую среду впервые в Украине были разработаны и внедрены экологические стандарты, в процессе работы над которыми учитывались требования законодательства Украины и Евросоюза, а также международных стандартов серии ISO 14 000. Однако Украина находится только в начале этого пути: по данным органа сертификации «Живая планета» на сегодняшний день экологическую маркировку получили всего 4 предприятия отрасли производства строительных материалов.

Таким образом, гипсовые материалы и изделия представлены на рынке Украины в виде двух товарных групп (гипсокартона и сухих гипсовых смесей) в двух сегментах рынка строительных материалов: ГКП – на рынке стеновых материалов для сооружения межкомнатных перегородок и на рынке материалов для внутренней отделки помещений, а СГС – только на рынке отделочных материалов. В 2012 году доля ГКП на рынке перегородок по сравнению с основными товарами-заменителями (пено- и газобетонные блоки, кирпич и железобетонные конструкции) составила 28%, а на рынке отделочных материалов – 11%. Доля СГС на рынке отделочных материалов составила 49%. Рынки характеризуются большим количеством товаров-заменителей и игроков, доля крупнейших из которых не превышает 16%. Потенциал роста потребления гипсовых материалов и изделий связан с тенденцией устойчивого развития, т.к.

они имеют существенные экологические преимущества по сравнению с другими товарами-заменителями.

Литература

1. Hummel, H.- U. Entwicklungen und Trends in der Gipsindustrie. Tagungsbericht der 16. Internationalen Baustofftagung IBAUSIL, Weimar, 2006. – Band 1, S. 1 – 0017 – 0032.
2. Кинд В.А., Окороков С.Д. Строительные материалы. Их получение, свойства и применение. Москва, Госстройиздат, 1934.
3. Гавриш А.М. Современные технологии формирования архитектурного пространства на основе сухого строительства. Сборник научных трудов Института строительства и архитектуры по материалам Международной научно – технической конференции «Промышленное и гражданское строительство в современных условиях», МГСУ (19 – 21 апреля 2011). – С. 153 – 15.
4. Смилянский Г.М. Строительные конструкции из гипса. Обзор по зарубежным материалам. – М.: ЦНИИпромзданий Госстроя СССР, 1981 – 304 с.
5. Гавриш А.М. Из опыта сотрудничества Академии Кнауф со строительными вузами. Сборник трудов международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании», МГСУ (19 – 21 октября 2011). – С. 583 – 586.
6. Довідник по ринку матеріалів для внутрішнього облаштування та оздоблення приміщень (за даними 2012р.) За заг. ред. проф. Захарченко П.В. КНУБА. – К.: СПД Павленко, 2013.- 288 с.
7. Шопенгауэр А. Собрание сочинений в пяти томах. Том 1. Мир как воля и представление. М.: «Московский клуб», 1979. – 395 с.
8. Давыдова В. Пять ключевых трендов взаимодействия с потребителем в 2014 году. Инвест Газета № 50 – 51 от 23.12.2013. – с. 48 – 50.
9. Bauen für die Zukunft / Plus – Energie – Haus des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung. Berlin, 2009.– 19 S.

Автор:

Гавриш Александр Михайлович

К.ф.н., профессор Киевского национального университета строительства и архитектуры, директор по стратегическому развитию ООО «Кнауф Гипс Киев»

Украина, 03067, г. Киев, ул. Гарматная, 8.

В.С. Лесовик, Г.- Б. Фишер, Н.В. Чернышева

Гипсовые композиты для оптимизации системы «человек - материал-среда обитания»

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Россия,308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

Анализ современных тенденций внедрения новых строительных технологий и материалов в экономически развитых странах мира позволяет утверждать, что на ближайшие 10-20 лет основой динамичного внедрения в практику станет использование энергосберегающих технологий и экологически чистых и безопасных материалов, что позволит с учетом генезиса сырья и устойчивости системы «человек – материал – среда обитания» обеспечить экологичность жилья и создать архитектурно-художественный образ зданий, соответствующий природному окружению с учетом природно-климатических условий, особенностями их эксплуатаций и т.п. [1].

Планируется «зеленое» строительство, т.е. возведение и эксплуатация зданий с меньшим уровнем потребления энергии и материалов на всем протяжении жизненного цикла дома: от проектирования до утилизации [2]. Основной целью «зеленого строительства» является сокращение общего влияния застройки на окружающую среду и человеческое здоровье, что достигается за счёт: эффективного использования энергии, воды и других ресурсов; внимания по поддержанию здоровья жителей и повышению эффективности работников; сокращения отходов, выбросов и других воздействий на окружающую среду.

Мощным толчком для развития технологий «зеленого» строительства стали демографические проблемы, необходимость существенно улучшать здоровье человека в связи с растущим уровнем загрязнения окружающей среды во всем мире, глобальное потепление и необходимость в более экономичном использовании энергетических ресурсов планеты, таких как газ и нефть.

Возведение «зеленого» здания — это не только наличие систем, уменьшающих использование энергии, вырабатывающих собственную электроэнергию из возобновляемых источников, но и использование при строительстве и отделке экологически чистых материалов.

Поэтому для обеспечения комфортного существования человека в среде его обитания, необходимо заранее прогнозировать воздействие на организм людей строительного материала, из которого планируется строительство их жилого дома.

К «зеленым» материалам относятся технологии высокоэффективных водоустойчивых гипсобетонов, способных заменить энергоемкий портландцемент

в широкой номенклатуре бетонных изделий для малоэтажных жилых и производственных объектов, интерес к которым растет, особенно за рубежом [3-5]. По составу природный гипс является экологически безопасным веществом, не токсичен, при его производстве не выделяется в окружающую среду углекислый газ - CO_2 и другие вредные компоненты. Это материалы, регулирующие влажность окружающего воздуха и обеспечивающие благоприятный для здоровья человека микроклимат в помещении, что является существенным дополнением к целому ряду других, экологически положительных и защитных качеств. Доля изделий из гипса в общем объеме производства строительных материалов для жилищно-гражданского строительства в США возросла в последние годы втрое, в Японии – вдвое.

Основными достоинствами использования гипсовых композиционных материалов при возведении и отделке зданий и сооружений являются:

1. *Ускорение процесса строительства***.** Быстрое (но регулируемое) схватывание и твердение гипсовых формовочных смесей позволяет осуществлять изготовление изделий или вообще без форм (методом непрерывного проката), или в кассетных формах и установках различной конструкции, коэффициент использования которых резко увеличивается. Скорость возведения монолитных стен всегда зависит от времени твердения бетона. При бетонах на портландцементе опалубка держится не менее суток. При использовании гипсовых бетонов в монолитных технологиях опалубку на монолите можно переставлять несколько раз в день.

2. *Эффект энергосбережения.* Нет необходимости применять тепловые процессы. Энергозатраты (электроэнергия) незначительны. Если принять за 100% энергозатраты на производство 26 штук керамического кирпича (который считается сегодня наиболее «престижным» стеновым материалом), то сопоставимые затраты электроэнергии на производство стеновых камней такого же объема из гипсобетона составят до 45% в зависимости от степени водостойкости.

3. *Широкий спектр применения.* Композиционные гипсовые вяжущие, в частности композиционные водостойкие, пригодны для изготовления строительных стеновых изделий, деталей и конструкций, в том числе несущих, для устройства саморазравнивающихся стяжек под полы, приготовления кладочных растворов и бетонов. Ангидритовые гипсовые цементы превосходно показали себя в архитектурно-строительных изделиях, искусственном мраморе.

Согласно генетической теории выбора энергосберегающего сырья [1], приобретенная в процессе техногенных воздействий, свободная внутренняя энергия, которой обладает техногенное сырье, уменьшает работу, которую необходимо выполнить человеку при производстве строительных материалов, т.е. механическую дезинтеграцию сырья (разрушение структуры и текстуры),

разрушение кристаллических решеток минералов и синтез новообразований, определяющих эксплуатационные характеристики продукции стройиндустрии.

Физико-химические свойства природного либо техногенного сырья являются функцией его типоморфных признаков, которые зависят: от генезиса природного вещества, т.е. термодинамических условий их образования в различных слоях Земной коры; условий плавления и кристаллизации магм, последующих условий и степени метаморфизма и осадкообразования; либо от техногенеза, т.е. генезиса горных пород, условий и степени техногенных преобразований.

В целях уменьшения расхода энергоресурсов, упрощения и удешевления производства композитов, целесообразен поиск сырья, которое заранее претерпело естественную технологическую активизацию пород за счет глубинных геологических процессов, которая выражается в нарастании дефектности кристаллической решетки породообразующих минералов, частичной аморфизации породы и ее структурных зерен, которые претерпевают к тому же частичную или полную деструкцию с увеличением удельной и суммарной поверхности твердых частиц (рис. 1).

Рис.1. Эволюция кварца отходов ММС железистых кварцитов

Этим требованиям в полной мере отвечают новые для строительного материаловедения виды техногенного сырья - отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходы ММС) и отсевы дробления кварцитопесчаника. Особый интерес представляет техногенное сырье - отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (**о**тходы ММС), отличающиеся от традиционно применяемого песка полиминеральным составом, а также наличием кварца трех генетических типов, включая более реакционно способные разновидности. Отходы ММС состоят в основном из остроугольных

изометрических агрегатов и отдельных частиц кварца, магнетита, гематита, силикатов (амфиболов) и карбонатов. Модуль крупности отходов значительно меньше 1, около 80–85 % частичек – размером меньше 0,074 мм, в том числе около 3 % нано- дисперсных частиц, средневзвешенный диаметр 0,08–0,13 мм.

Все породообразующие минералы отходов ММС имеют большое количество структурных дефектов, что позволяет ускорить и улучшить их взаимодействие с клинкерными минералами при формировании новообразований и приводит к созданию более плотного и прочного затвердевшего камня.

В БГТУ им. В.Г. Шухова на кафедре строительного материаловедения, изделий и конструкций разработаны материалы для «зеленого» строительства из гипсобетона повышенной водостойкости с использованием новых видов сырьевых ресурсов - высокодисперсных наполнителей, получаемых тонким измельчением техногенного сырья (отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, отсева дробления кварцитопесчаника, бетонного лома, и др.), а также из сырьевых материалов природного происхождения (кварцевого песка, опоки, перлита, вулканического туфа и др.), способствующих эффективному управлению процессами внутреннего структурообразования, обеспечивая высокое качество композитов и изделий на их основе.

Композиционное гипсовое вяжущее с регулируемыми сроками схватывания (начало от 10 до 50 мин), прочностью ($R_{сж.}$=10–30 МПа), водостойкостью ($К_{разм}$=0,45–0,82) с минеральными и органическими модификаторами производится по упрощенному, энергосберегающему и экологически чистому варианту технологии (табл.1).

Таблица 1

Состав и свойства композиционных гипсовых вяжущих

№ п/п	Вид добавки	Подвижность, м	Прочность на сжатие, МПа, в сроки			Коэфф. размягч. $К_р$
			2 ч.	7 сут.	28 сут	
1	Отходы ММС	0,175	4,2	12,75	25,0	0,82
2	Кварцитопесчаник	0,180	3,72	10,12	23,3	0,75
3	Бетонный лом	0,120	4,5	18,61	28,1	0,55
3	Кварцевый песок	0,144	4,3	14,21	24,8	0,75
4	Опока	0,110	7,0	8,2	17,6	0,42
5	Перлит	0,115	7,5	9,0	18,1	0,43
6	Туф	0,185	3,62	11,8	21,3	0,5

Примечание: удельная поверхность минеральных добавок, 500 $м^2$/кг , $В/В_{яж}$=0,45

Высокая прочность композиционного гипсового вяжущего дает возможность изготовлять различные виды бетонов, в том числе и тяжелые для несущих конструкций (табл.2).

Эффективность применения и прочность бетонов во многом определяется видом бетонных смесей, применяемых при формовании изделий. Применение жестких бетонных смесей снижает расход вяжущего, ускоряет твердение, что особенно важно при использовании гипсовых вяжущих, так как позволяет через 1-1,5 часа после формования получить 30-40% марочной прочности бетона и производить распалубку изделий без применения тепловлажностной обработки.

В исследованиях было применено композиционное гипсовое вяжущее состава, масс.%: 70:18:12 (гипс: цемент: вулканический туф).

В качестве органического водопонижающего реагента использовали Uniplast P211 в количестве 0,3 % от массы вяжущего. В качестве заполнителей использовали известняковый щебень и кварцевый песок.

Таблица 2

Состав и свойства тяжелого бетона на композиционном гипсовом вяжущем

Марка бетона	Ж, с	$\rho_{ср}$, кг/м^3	Фактический расход материалов на 1 м^3, кг					$\rho_{ср}$, кг/м^3/ R сж, МПа через	
			КГВ	Щебень	Песок	Вода	Добавка	1 сутки	28 суток
100	35	2310	340	1200	590	180	-	2290/7,5	2230/10,5
100	35	2285	340	1200	590	155	0,3*	2275/9,5	2240/19,0
150	35	2305	400	1200	350	175	-	2260/8,0	2220/15,2
150	35	2285	400	1200	350	155	0,3*	2240/11,0	2245/23,6
200	35	2315	500	1100	350	185	-	2290/11,5	2215/20,5
200	35	2295	500	1100	350	165	0,3*	2210/15,0	2210/32,0

Примечание: добавка Uniplast P211

Как видно из результатов исследований, применение химической добавки Uniplast P211 дает возможность снизить водопотребность и повысить прочность бетона на 30-35% через 1 сутки и на 40-60% в возрасте 28 суток или снизить расход вяжущего для получения равнопрочных бетонов на 50-80 кг/м^3.

Таким образом, на основе композиционных гипсовых вяжущих с применением нетрадиционного и техногенного сырья разработаны технологии приготовления «зеленых» композитов, имеющих марочную прочность М100-М300. Быстрое твердение бетонов на КГВ позволяет через 1-1,5 часа извлекать отформованные изделия из форм, особенно, если формование производится в вертикальном положении и при распалубке в изделиях не возникают изгибающие усилия.

Литература

1. *Lesovik V.S.* Senkung der Energieintensität der Baustoffproduktion durch die Energieanwendung von geologischen- und Technogenprozessen/ 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. – Weimar, 2012, - s.0157-0169.

2. *Лесовик В.С.* Архитектурная геоника // Жилищное строительство. - №1. – 2013. – С. 9 – 12.

3. *Лесовик В.С.* Формирование структуры гипсовых композитов с учетом происхождения сырья /В.С.Лесовик, Н.В.Чернышева // 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. – Weimar, 2012- s.1117-1125.

4. *Lessowik W.S., Tschernyschewa N.W.* Zusammengesetzte Gipsbindemittel unter Anwendung vom technogenen Rohstoff: 1.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 30-31 Marz 2011. S..407-416.

5. *Белов В.В*. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, Г.И. Яковлев, В.Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И.С. Маева, Т.Б. Новиченкова//-М.: Де Нова. 2012. – 196 с.

V.S. Lesovik, G.-B. Fisher, N.V. Chernysheva

Gypsum composites for system optimization "Man - material environment"

Belgorod State Technological University
im. VG Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova, 46

Analysis of modern trends of introducing new construction technologies and materials in the economically developed countries suggests that for the next 10-20 years, the foundation of a dynamic implementation in practice will be the use of energy-saving technology and environmentally friendly and safe materials that will allow taking into account the genesis of raw materials and stability of the system " people - material - environment " to ensure sustainability of housing and create architectural and artistic image of buildings corresponding to the natural environment , taking into account climatic conditions , characteristics of their operation , etc.

Planned "green" construction, ie construction and operation of buildings with less consumption of energy and materials throughout the life cycle of the house, from design to disposal. By "green" materials include high-performance waterproof gypsum concrete technology capable of replacing energy-intensive Portland cement in a wide range of concrete

products for low-rise residential and industrial facilities, in which interest is growing, especially abroad.

In order to reduce energy consumption , simplify and reduce the cost of production of composites , expedient search of raw materials, which has undergone a pre- activation of the natural process of rocks by deep geological processes. Meet these requirements for new types of building materials technogenic raw materials - waste of wet magnetic separation of ferruginous quartzite (waste WMS) and screenings kvartsitopeschanik crushing , rock-forming minerals which have a large number of structural defects that can accelerate and improve their interaction with the formation of clinker minerals and causes tumors to create a more dense and durable hardened stone.

In BSTU . V.G. Shukhov developed materials for "green" construction of improved water resistance gypsum concrete using new kinds of raw materials - highly fillers from waste WMS dropout kvartsitopeschanik crushing , concrete breakage , etc.). Composite gypsum binder with adjustable setting time (beginning from 10 to 50 min) , strength (Rszh. = 10-30 MPa) , water resistance (Krazm = 0,45-0,82) with mineral and organic modifiers produced by a simplified , energy-saving and cleaner technology options (table 1).

Table 1

Composition and properties of composite gypsum binders

№ p/p	Kind of additives	Mobility, m	Compressive strength, MPa in terms			Factor softening, C_r
			2 hours	7 days	28 days	
1	Waste WMS	0,175	4,2	12,75	25,0	0,82
2	Kvartsitopeschanik	0,180	3,72	10,12	23,3	0,75
3	Concrete scrap	0,120	4,5	18,61	28,1	0,55
3	Quartz sand	0,144	4,3	14,21	24,8	0,75
4	Opoka	0,110	7,0	8,2	17,6	0,42
5	Perlite	0,115	7,5	9,0	18,1	0,43
6	Tuff	0,185	3,62	11,8	21,3	0,5

Note: The specific surface mineral supplements, 500 m2/kg, V / = 0.45 Vyazh.

High strength composite of gypsum cement (CGC) enables manufacturing various types of concrete, including for heavy load-bearing structures.

Table 2

Composition and properties of heavy concrete composite

gypsum binder

Make concrete	Rigidity, s	$\rho_{sr,}$ kg/m^3	Actual flow 1 m^3 of material, kg					$\rho_{sr,}$ kg/m^3/ R_{szh}, MPa through	
			KGW	Macadam	Sand	Water	Additive	1 day	28 days
100	35	2310	340	1200	590	180	-	2290/7,5	2230/10,5
100	35	2285	340	1200	590	155	0,3*	2275/9,5	2240/19,0
150	35	2305	400	1200	350	175	-	2260/8,0	2220/15,2
150	35	2285	400	1200	350	155	0,3*	2240/11,0	2245/23,6
200	35	2315	500	1100	350	185	-	2290/11,5	2215/20,5
200	35	2295	500	1100	350	165	0,3*	2210/15,0	2210/32,0

Note: additive Uniplast P211.

In studies of CGC was used , wt. % : 70:18:12 (gypsum cement: volcanic tuff). As the organic reagent used dewatering Uniplast P211 in an amount of 0.3 % by weight of the binder. As fillers used limestone gravel and quartz sand.

Application of chemical additives Uniplast P211 enables to reduce water demand and improve the strength of concrete by 30-35 % after 1 day, and by 40-60% in 28 days or reduce the consumption of full-strength binder for concrete 50-80 kg/m3.Takim way based on composite gypsum binders using unconventional and technogenic raw materials preparation technology developed "green" composites with brand strength M100 - M300 . Rapid curing of concrete on the CGC allows 1-1,5 hours to extract the molded product from the mold, especially if the molding is done in an upright position and for stripping in products not arise bending forces.

Trettin, Reinhard; Pritzel, Christian

Bildung von Anhydrit und totgebrannten Gips

Abstract:

Die Bildung von Anhydrit und die Phasenumwandlung von Anhydrit III zu Anhydrit II sowie die Bildung von unlöslichem Anhydrit aus schwerlöslichem Anhydrit sollen im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen näher betrachtet werden. Auffällig ist hier, dass die Bildung von unlöslichem Anhydrit (totgebrannter Gips) deutlich später auftritt als die Umwandlung von Anhydrit III zu Anhydrit II. Somit ist ein Einfluss der Kristallstruktur auf die Löslichkeit nicht alleine für das Sinken der Löslichkeit verantwortlich.
Um diesen Vorgang näher zu betrachten wurden ein Gipskristall sowie Gipssteinproben verschiedener Kristallmorphologien in der Simultan-Thermischen Analyse (STA) auf Wasserabgabe und Phasenumwandlungen hin untersucht. Danach wurde mit demselben Temperaturprogramm die thermische Dehnung der Proben gemessen. Diese Messung ist auch im Hinblick auf Schmuckabformmassen von Interesse, wo die thermische Dehnung einen Einfluss auf die Abformgenauigkeit hat. Es konnte gezeigt werden, dass es im Bereich der Bildung von unlöslichem Anhydrit zu einer deutlichen Volumenkontraktion kommt, deren Ausmaß wesentlich von der Kristallform der Gipskristalle abhängt. Einzelne Gipskristalle weisen diese Stufe nicht auf. Um diese Phänome näher zu untersuchen, wurden Bilder vor und nach dieser Stufe mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie aufgenommen. So konnte festgestellt werden, dass es sich um eine Sinterung handelt. Dieses wurde durch die Messung der BET-Oberfläche mit Hilfe der Gasadsorption bestätigt. Die Löslichkeit der Proben wurde ebenfalls vor und nach der Volumenkontraktion gemessen und so wurde nachgewiesen, dass es sich um die Bildung von unlöslichem Anhydrit handelt.

Einleitung und Begriffserklärung

Gips → Naturgips (und Rohgips aus z.B. Chemiegips wie REA-Gips, oder Gips aus der Phosphorsäure, Citronensäure und Flusssäureherstellung)
Dihydrat → Aus der Hydratation von Halbhydrat bzw. Anhydrit entstandene Gipskristalle
Gipsstein → Durch Hydratation entstandenes Gipsgefüge

Calciumsulfat kann neben verschiedenen Anhydritvarianten auch verschiedene Hydrate bilden. Die Wasserauf- bzw. Abgabe innerhalb dieser Phasen ist technisch von wesentlicher Bedeutung, da dieser Vorgang den Einsatz eines der häufigsten Massenbaustoffe ermöglicht. Eine Übersicht über die verschiedenen Varianten kann der Literatur entnommen werden und wird in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Übersicht über die technisch relevanten Phasen des Systems Calciumsulfat/Wasser [1]

Chemische Formel der Phase	**$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**	**$CaSO_4 \cdot ½ H_2O$**	**$CaSO_4$**	**$CaSO_4$**
Bezeichnung	Calciumsulfat-Dihydrat (DH)	Calciumsulfat-Halbhydrat (HH)	Anhydrit II	Anhydrit III
Weitere Bezeichnungen	Naturgips, Rohgips, Chemiegips, Gipsstein, technischer Gips, abgebundener Gips	β-Halbhydrat, β-Gips, Stuckgips, α-Halbhydrat, α-Gips-Autoklavengips	Naturanhydrit, Rohanhydrit, Anhydritstein, synthetischer Anhydrit, Chemieanhydrit	Löslicher Anhydrit
Formen		α-Form β-Form	A II [a)]	α-A III β-A III
Kristallwasser (%)	20,92	6,21	0	0
Dichte	2,31	α: 2,757-Form β: 2,619	2,93-2,97	2,58
Molmasse (g/L)	172,2	145,2	136,2	136,2
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch, pseudohexagonal
Löslichkeit in H2O, 20°C (g CaSO4/L)	2,04	α: 6,7 β: 8,8	2,7	α: 6,7 β: 8,8
Stabilität	< 40°C	metastabil	40 – 1180°C	metastabil
Bildungstemperatur im Labor		α: >45°C in H_2O β: 45-200°C in trockener Luft	200-1180°	α: 100°C in Luft β: 50°C im Vakuum
Bildungstemperatur im technischen Prozess		α: 80-180°C nass β: 120-180°C trocken	300-900°C	α: 110°C nass β: 290°C trocken

[a)] Unterteilung entsprechend ihrer Reaktivität gegenüber Wasser: A II-s (schwer löslicher Anhydrit), Rehydratationszeit ½h bis 3 d, pH=6; A II-u (unlöslicher Anhydrit), Rehydratationszeit 3-7 d, pH=6; A II-E (**Estrichgips**), Rehydratationszeit >3 d, pH=9

Bei der näheren Betrachtung dieser Tabelle fällt zum einen auf, dass verschiedene Löslichkeiten der Alpha- und Beta-Varianten von Halbhydrat und Anhydrit angegeben werden. Hierauf wurde für Halbhydrat bereits im Beitrag zur Keimbildung eingegangen. Außerdem wird von zwei verschiedenen Formen des Anhydrits II gesprochen, einer schwerlöslichen und einer unlöslichen Variante. Da es jedoch im entsprechenden Temperaturbereich nicht zu einer Änderung der Kristallstruktur kommt, sind die Gründe für diese unterschiedliche Löslichkeit näher zu untersuchen. Außerdem werden in verschiedenen Literaturstellen [2-4] verschiedene Subhydrate neben dem exakten Halbhydrat beschrieben. Auch dieses Phänomen soll mit geeigneten Methoden näher

betrachtet werden. In diesem Zusammenhang soll der Vorgang der Entwässerung von Dihydrat mit verschiedenen Methoden betrachtet werden. Von besonderer Bedeutung ist hier der Vergleich zwischen einzelnen Gipskristallen und Gipssteingefügen.

Experimentelles

In einem ersten Schritt wurde die thermische Dehnung von Gipssteinprobekörpern verschiedener Dihydratmorphologien und Naturgipskristallen im Dilatometer untersucht, wobei die Naturgipskristalle in verschiedenen kristallographischen Richtungen betrachtet wurden.
Dieser Vorgang erfolgte in zwei Stufen, die unabhängig voneinander gemessen wurden. Zunächst wurde der Vorgang der Halbhydratbildung betrachtet. Hierzu wurden aus einem Naturgipskristall (vergl. Abbildung 1) entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen Probekörper für die Dilatometrie entnommen und diese im Dilatometer auf ca. 900 °C erhitzt. Zunächst werden die Kurven nur bis ca. 200 °C betrachtet.

Abb. 1: Naturgips aus China für die Dilatometriemessung

Bei dieser Erwärmung wurde die Volumenänderung aufgetragen. Zum Vergleich wurde ein Stück des Gipskristalls mit dem gleichen Messprogramm in der STA betrachtet. Das Ergebnis kann in Abbildung 2 betrachtet werden.
Es zeigt sich, dass wesentliche Änderungen der thermischen Dehnung erst auftreten, wenn ca. 5,5 M.-% Wasser abgegeben wurden. Im gesamten Entwässerungsvorgang werden ca. 20,5 M.-% Wasser abgegeben. Die blaue Kurve zeigt die Volumenänderung des Gipskristalls senkrecht zur Spaltebene. Es wurden stark abweichende Expansionswerte für verschiedene Kristalle unterhalb 120 °C gemessen, dies ist entlang der übrigen Achsen nicht so. Der Grund hierfür wird in der Schichtstruktur des Kristalls vermutet. Bei höherer Temperatur zeigt sich, dass einzelne Schichten abplatzen, was die Sprunghaften Volumenänderungen erklärt. Wird Marienglas bei ca. 140°C im Ofen erhitzt entsteht ein ähnlicher Effekt: Einzelne Schichten spalten sich ab und können vergleichbar mit einem Schwamm komprimiert und entspannt werden. Bei ca. 13 M.-% Wasserabgabe kommt es zu einer wesentlichen Volumenänderung entlang der C-Achse. Dies wird mit Hilfe einer REM-Aufnahme des Kristalls nach der Messung verständlich

(Abb. 3 und 4). Aus den beiden dünneren Linien lässt sich die thermische Dehnung von Gipsstein verschiedener Dihydratmorphologie ablesen. Diese Kurven zeigen, eine geringe Verschiebung des Wendepunktes zum Schwinden bedingt durch die kleinen Kristalle aus denen das Gipssteingefüge besteht. Außerdem zeigt sich hier nur ein kleiner Einfluss der Dihydratmorphologie. Der Dentalgips (helle Kurve) besteht aus kleinen wenig verzeigten Kristallen, der Baugips aus größeren stark verzweigten Kristallen.

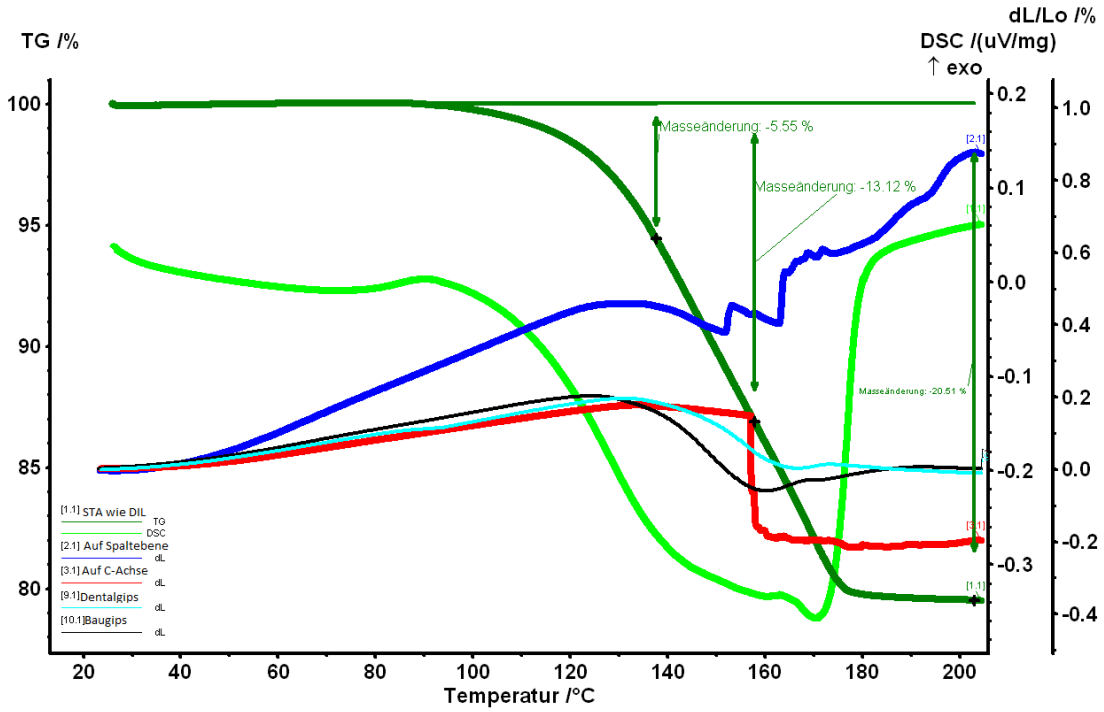


Abb. 2: Dilatometrie und STA von Gips

Abbildung 3 zeigt die Veränderung auf den Spaltebenen, es wird deutlich wieso die einzelnen Schicht auseinander geschoben werden, weil sie aufplatzen und so eine Volumenvergrößerung entsteht. Aus Abbildung 4 wird deutlich dass in C-Richtung faserartige Gebilde entstehen. Dies erklärt außerdem die Bildung von Fasergips. In der Natur kommen große Gipskristalle vor, die zunächst entwässern und dann wieder Wasser aufnehmen können. Bei der Wasseraufnahme heilt die federartige Struktur zu Fasern aus [5].

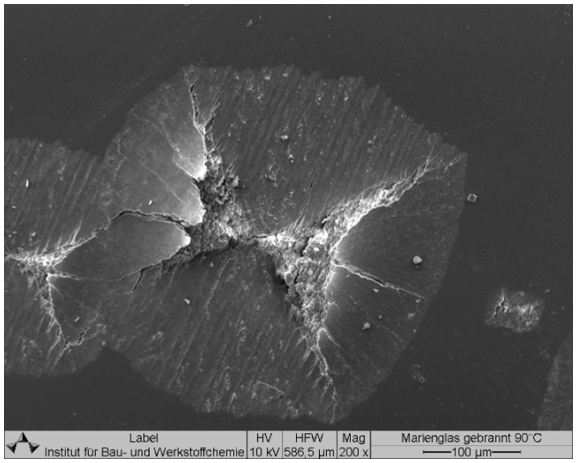


Abb. 3: Veränderung einer Schicht im Gipskristall

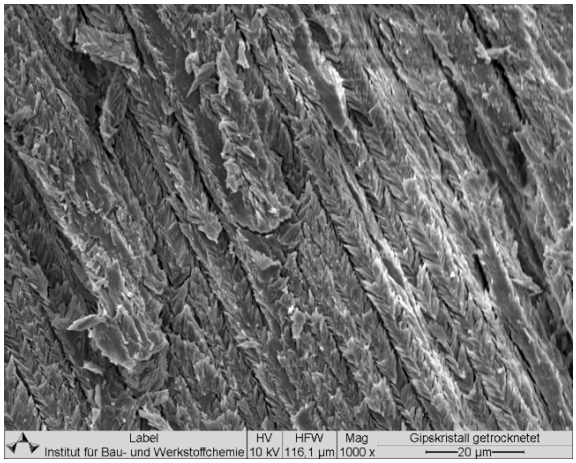


Abb. 4: Veränderung entlang der C-Achse

Wird die Temperatur weiter erhöht kommt es zur Bildung von Anhydrit und auch dieser Übergang wurde im Folgenden ebenfalls untersucht. Hierzu wird nun das obige Experiment bis 900 °C betrachtet (Abb. 5). Zusätzlich zu den oben beschriebenen Kurven wurde noch ein natürlicher Anhydrit (gelb) betrachtet. Der Anhydrit weist über den gesamten Messbereich eine konstante thermische Dehnung auf. Der reine Kristall zeigt entlang beider Richtungen einen deutlichen Volumenschwund bei ca. 300 °C, was der Bildung von Anhydrit II zugeordnet werden kann, im Gipssteingefüge ist dieser Effekt etwa 60 °C nach oben verschoben und fällt geringer aus. Dies lässt sich erklären, weil eine Volumenänderung zunächst über das Porengefüge im Gipsstein kompensiert werden kann. Ab ca. 600 °C kommt es zu einem erheblichen Volumenschwund, der teilweise von der Dihydratmorphologie des Gipssteins abhängt. Beim Gipskristall tritt entlang der aufgespaltenen Spaltebenen ein ähnlicher Effekt ein allerdings gleichmäßig über die Temperatursteigerung. Das Gefüge nimmt hier wieder zunächst Teile der Volumenänderungen auf und reagiert dann mit einer spontaneren Änderung. Es ist in diesem Zusammenhang zu beachten, dass es sich bei der Volumenänderung ab 600 °C um eine Änderung um 100 mm/m handelt. Die Gesamtänderung des Volumens von Raumtemperatur bis 900 °C beträgt im Falle des Gipssteins bis zu 160 mm/m. Um dieses Phänomen näher zu betrachten wurden REM-Aufnahmen der Proben vor und nach der Messung erstellt. Abbildung 6 und 7 zeigen den Dentalgips und 8 und 9 den Baugips.

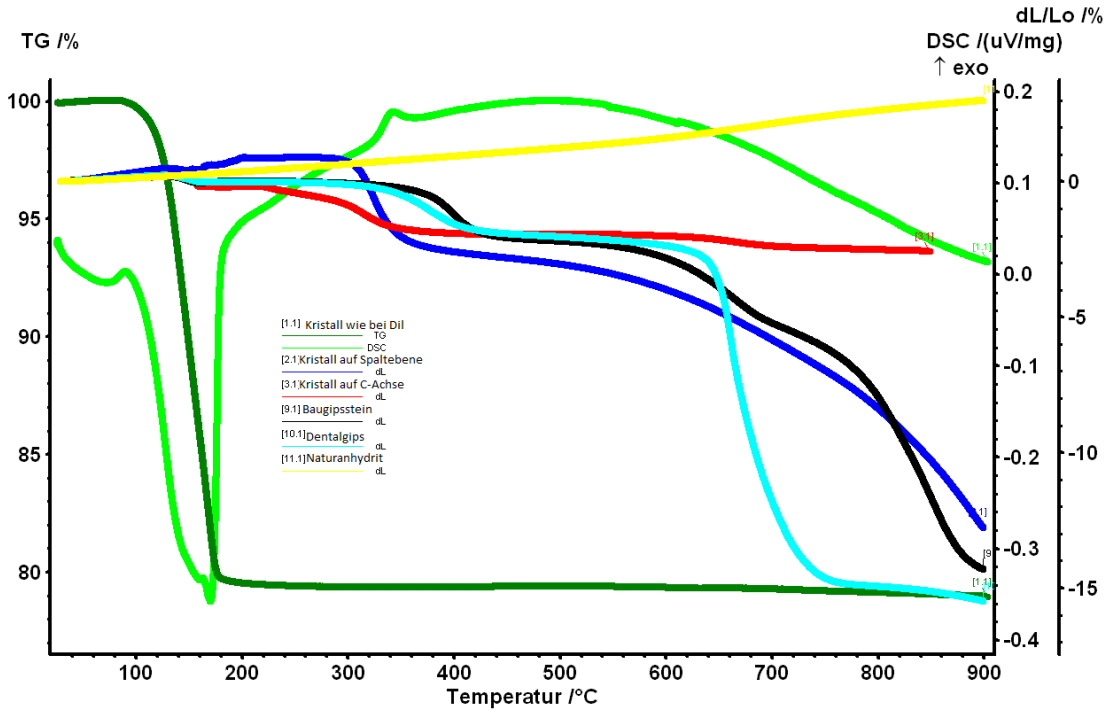


Abb. 5: Dilatometrie und Thermische Analyse Gipsstein, Gips und Anhydrit

Auf den REM-Bildern zeigt sich, dass deutliche Sinterstrukturen entstehen und dass diese in einem Dentalgips aufgrund der geringeren Porosität des Gefüges eine stärkere Auswirkung auf die thermische Längenänderung haben. Die so entstehende dichtere Oberfläche kann die Bildung von unlöslichem Anhydrit erklären. Um dies zu prüfen wurde die Oberfläche nach Langmuir einer bei 400 °C und einer bei 800 °C behandelten Probe verglichen. Die Ergebnisse folgen in Tabelle 2, es wird deutlich, dass die Oberfläche bei der Stufe über 800 °C erheblich absinkt.

Tabelle 2: Oberfläche nach Langmuir bei 400 °C bzw. 800 °C

Dentalgips 400 °C [m²/g]	Dentalgips 800 °C [m²/g]	Baugips 400 °C [m²/g]	Baugips 800 °C [m²/g]
12,999	0,192	22,593	2,513

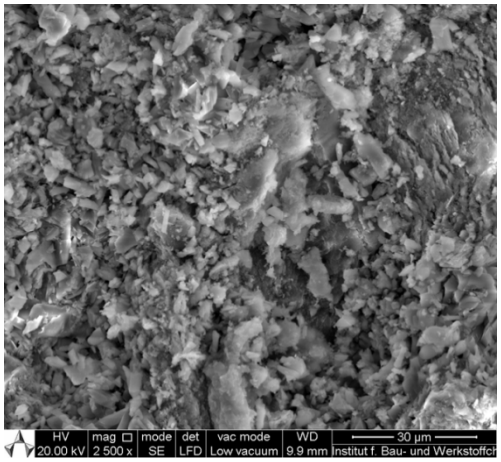


Abb. 6: Dentalgips Raumtemperatur

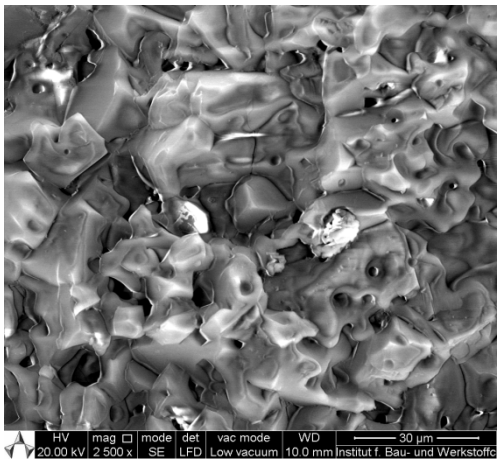


Abb. 7: Dentalgips nach 900 °C

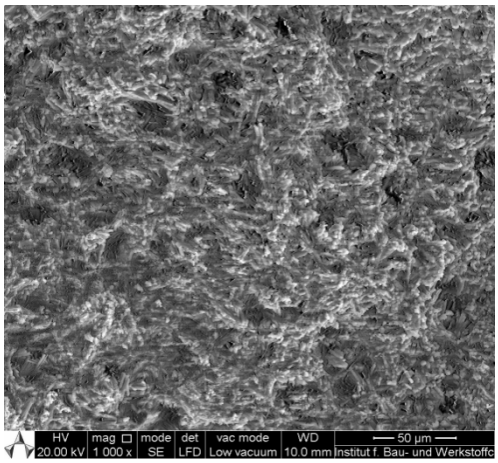


Abb. 8: Baugips Raumtemperatur

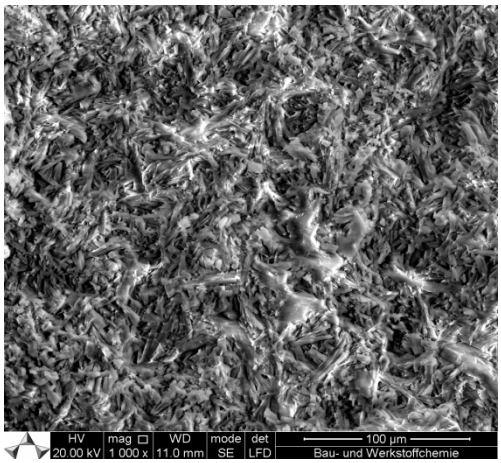


Abb. 9: Baugips nach 900 °C

Auch die Löslichkeiten diese beiden Proben wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt.
Zur Ionenchromatographie wurden 20 Gramm des bei 400 °C und 800 °C getemperten Gipses in 800 Gramm Wasser gegeben und gerührt. Nach fünf Minuten, einer, drei und 24 Stunden wurden Proben entnommen und der Calcium- und der Sulfatgehalt gemessen. Nach 24 Stunden erreichen beide Proben den gleichen Wert, nach den übrigen Zeiten zeigt der bis 400 °C behandelte Anhydrit eine deutlich höhere Ionenkonzentration. Die Ionenkonzentration für den bis 800 °C behandeltem Anhydrit ist zu allen Zeiten konstant und vergleichbar mit denen, die mit Naturanhydrit erreicht werden. Abbildung 10 stellt die Ergebnisse da.

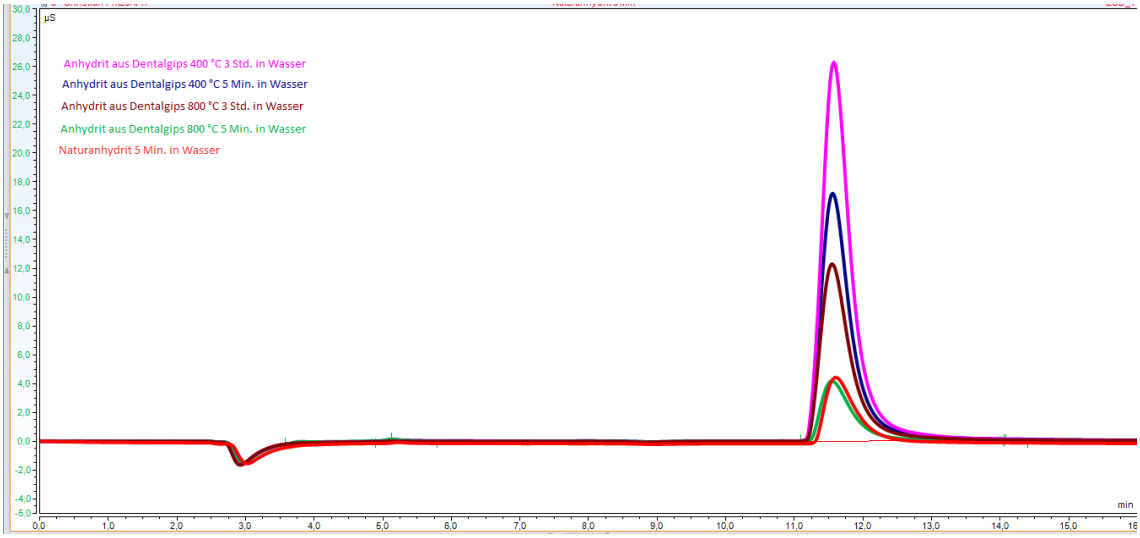


Abb. 10: Sulfatkonzentration der aus Dentalgips gebildeten Anhydrit-Proben

Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass eine erhebliche Entwässerung von Gipskristallen und Gipsstein stattfindet, bevor es zu einem Zusammenbruch des Gitters kommt, der sich mit Hilfe der Dilatometrie detektieren lässt. Es lässt sich folgern, dass ein Teil des Kristallwassers aus dem Kristallgitter entweicht bevor es zu einer Umwandlung des Kristallgitters kommt.
Die Entwässerung von Gips verläuft zunächst über ein Aufplatzen der einzelnen Schichten entsprechend der Spaltebenen im Kristall.
Außerdem wurde festgestellt, dass die Entstehung von unlöslichem Anhydrit auf einen Sintervorgang zurückzuführen ist.
Die Theorie zur Entstehung von Fasergips als Sekundärgips aus entwässerten Gipskristallen wie sie z.B. 1981 im Mineralien Magazin veröffentlicht wurde konnte hiermit gestützt werden.

Literatur

[1] Roland Benedix; Bauchemie; Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten; 4. Auflage; Verlag Vieweg + Teubner; Wiesbaden; 2008
[2] W. Abriel; Calcium Sulfat Subhydrat, CaSO4*0,8H2O; Acta. Cryst. C39; 1983
[3] Kai Horst Haßdenteufel; Calciumsilikathydrate, Calciumsulfathydrate: Kristallstrukturen und Eigenschaften; Diplomarbeit; Siegen (2002)
[4] H. E. Schwiete, A. N. Knauf; Gips, alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse
[5] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart 1981
[6] C. Pritzel; T. Müller; R. Trettin; Poster: Untersuchung zur Entwässerung von Calciumsulfat-Dihydrat mit verschiedenen analytischen Methoden; GDCh Tagung Bauchemie; Tagungsband Seite 226 bis 231; ISBN-Nr. 978-3-936028-69-0; Hamburg-Harburg (2011)

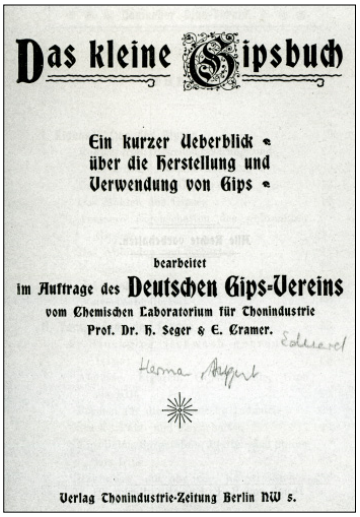
Gerd Srocke

Hochbrandgips ein alter Baustoff mit Zukunft?

In meinem kurzen Vortrag werde ich auf Grundlage von Veröffentlichungen von vor gut 100 Jahren und den heute neuen und doch alten Erkenntnissen versuchen die Bedeutung des Baustoffes Gips in ein rechtes Licht zu rücken. Gerade der traditionell hergestellte Hochbrandgips der Hundisburger Baustoffmanufaktur steht hier wie im Kampf „David gegen Goliat“ dem gegebenen Nichtwissen oder Unwahrheiten gegenüber.

Ziegelei Hundisburg/ Hundisburger Baustoffmanufaktur

Zu Beginn meines Vortrages möchte für die Bereitstellung der Unterlagen durch die Technische Informationsbibliothek/ der Universitätsbibliothek Hannover bedanken.



Zum Ende des 19. Jh. und Beginn des 20. Jh. haben sich im damaligen Deutschland einige Herren auf den Weg gemacht einen „Deutschen Gips Verein E.V.“ ins Leben zu rufen. Es entstanden mehrere Veröffentlichungen mit dem Titel „Das kleine Gipsbaubuch“. Mir sind diese Schriften aus den Jahren 1901, 1905 und 1912 bekannt. Herr Prof. Dr. H. Seger, E. Cramer, Herr Prof. Dr. Glinzer und Dipl. Ing. Steinbach haben hier ein umfangreiches Wissen festgehalten, aber auch zu ihrer Zeit (1901 bis 1912) auf das verlorengegangene Wissen oder einfach das Nichtwissen verstärkt hingewiesen.

„Das kleine Gipsbaubuch“ aus dem Jahre 1912 schreibt: „Dem Gips ist unter den Baustoffen ein eigenartiges Schicksal geworden. Während einerseits seine Verwendung eine gewaltige Zunahme erfahren hat, so zu Abgüssen von Kunstgegenständen, zu Formen in der keramischen Industrie, zu Dekorationszwecken, bei der Herstellung von zeitweiligen Bauten u.a., ist er andererseits doch als Stiefkind der neuen Technik zu bezeichnen. Man verwendet ihn am meisten da, wo es auf die Güte nicht ankommt und meidet ihn, wo man etwas Gutes für die Dauer schaffen will; man hat das Vertrauen zu seiner Haltbarkeit verloren.“

Mit den niedergeschriebenen Erkenntnissen aus dem Jahren 1901 bis 1912, dem verlorengegangenen Vertrauen und dem eingetretenen Nichtwissen lassen sich die Vielzahl von Sanierungsschäden begründen. Wer hat wohl in den letzten 100 Jahren und auch heute noch alles versagt?

Kirche Bornhöved, Schleswig-Holstein

Detail Schadensbild

Kirche Eilenstedt, Sachsen Anhalt

Schloss Wiehe, Thüringen

Detailaufnahme Rissbild

Die zur Sanierung verwendeten hydraulischen Bindemittel in Verbindung mit Wasser haben leider zu erheblichen Sanierungsschäden geführt und auch das Unwissen zum Hochbrandgips verstärkt. Natürlich ist hier das historische Bauwerk mit dem verwendeten Gipsmörtel als Verursacher der Sanierungsschäden schnell gefunden??

Aber weiter zum Jahr 1912: „Gips hat als Mörtelstoff und zur Herstellung von Estrichen schon im grauen Altertum Verwendung gefunden und die Zeiten siegreich überdauert, wie z.B. die mit Gipsmörtel erbaute Pyramide des Cheops, eines der ältesten Baudenkmäler der Welt, beweist.

Cheops Pyramide in Gizeh

Bei den alten Römern war er ebenfalls ein sehr geschätzter Baustoff. Im Mittelalter verwendete man auch in Deutschland Gips zur Herstellung von Estrichen (z.B. Klosterkirche Ilsenburg in Sachsen- Anhalt), deren Unverwüstlichkeit noch heute unsere Bewunderung erregt, und in den Gegenden, wo Gips als Rohgestein gebrochen wird, wurde nur mit Gipsmörtel gemauert. So am Südrand des Harzes, in Thüringen, am Solling, in Lüneburg und an anderen Orten.

Kirche St. Martin Kehmstedt
Thüringen/ Südharz

Kirche in Wipperdorf/ Mitteldorf
Thüringen/ Südharz

Rathaus Lüneburg
Niedersachsen

Bardowieck, Niedersachsen

Bad Segeberg , Schleswig-Holstein

Noch jetzt lassen sich die Trümmer von vielen, der Kriegsfackel zum Opfer gefallenen stolzen Bauwerken, wie der Barbarossaturm (Bild 1) und die Burgkapelle (Bild 2) am sagenumwobenen Kyffhäuser, die herrliche Klosterkirche Walkenried a. H. (Bild 3), die Gipsbetonquader am altehrwürdigen Dom von Bardowick,

Bild 1 - Barbarossaturm

Bild 2 - Kyffhäuser Kapelle

Bild 3 - Klosterruine Walkenried

Klosterruine im Jahr 2012

Dom Bardowick, Niedersachsen

Gipsbetonquader im Dom Bardowick

die Reste der alten Stadtmauer von Lüneburg, von Nordhausen und vielen anderen Harzstädten, von Stadtoldendorf am Solling, uns staunend erkennen, wie vorzüglich sich die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Gipsmörtels gegenüber den *Unbilden* unseres Klimas durch die vielen Jahrhunderte erhalten hat, so sehr, dass die damit vermauerten Natursteine und Ziegel durchweg größere Verwitterung aufweisen als die Mörtel“.

Hühnerbrücke 4 in Halberstadt (1697)
Sachsen-Anhalt

Rathaus in Stade (1667)
Niedersachsen

Hamburger „Michel“ (1647)

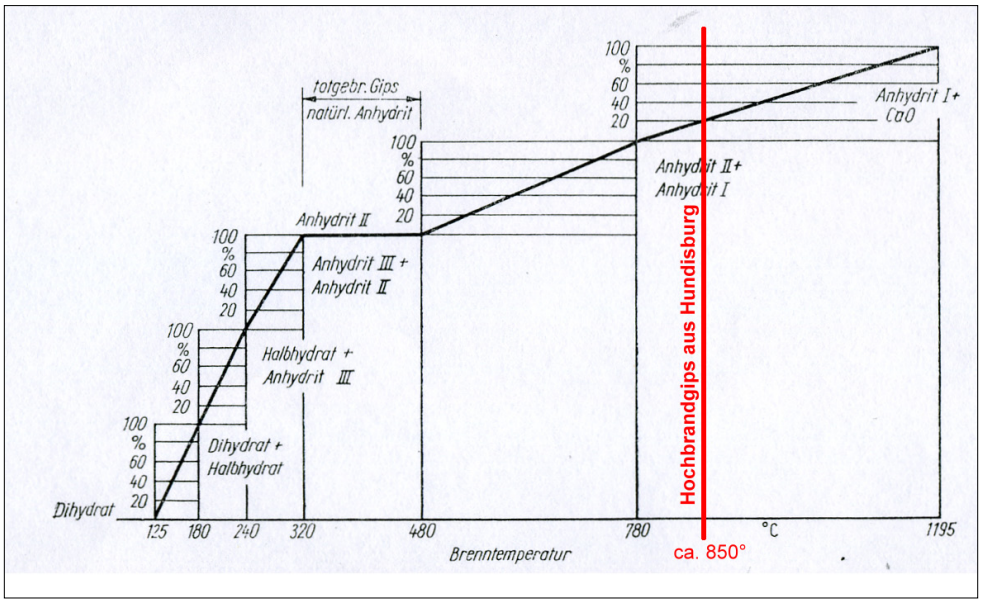
Lauenburg/ Elbe, Fachwerkhaus
Schleswig-Holstein

Detailaufnahme

Städtisches Museum in Halberstadt
Sachsen-Anhalt

Detailaufnahme

Weiter aus 1912: „Wenn demgegenüber in der Jetztzeit (1912) die Ansicht vorherrscht, das man Gips nur da verwenden dürfe, wo weder seine mechanische Festigkeit, noch an seine Wetterbeständigkeit erhebliche Ansprüche gestellt werden, so ist wohl der Grund für diesen anfallenden Wechsel in der Bewertung des Gipses hauptsächlich darin zu suchen, dass man übersah, wie verschieden die Eigenschaften des Gipses je nach der Art seiner Herstellung sind, und dass man bei der Verwendung der beiden Gipsarten an falscher Stelle sehr schlechte Erfahrungen machte.



Brenntemperaturen und erzielte Gipsprodukte

So ist es gekommen, dass man dem Gips überhaupt die Berechtigung absprach, als Baustoff von guter Dauerhaftigkeit mit in den Wettbewerb zu treten und das die Verwendung des Gipses viel geringer ist, als es dieser vorzügliche Baustoff seiner Eigenschaften nach in Wirklichkeit verdient.“

Wie gehen wir heute mit dem Wissen von vor 100 Jahren um? Nach Auffassung des Verfassers hat die Unkenntnis und das Wissen um den Baustoff Gips immer noch nicht die nötige Beachtung gefunden. Mit den Bemühungen der Hundisburger Baustoffmanufaktur, einen historischen Hochbrandgips herzustellen, können gute Ergebnisse bei Sanierungsvorhaben belegt werden.

Einige Bauvorhaben möchte ich Ihnen zeigen:

Rathaus Lüneburg (Niedersachsen)

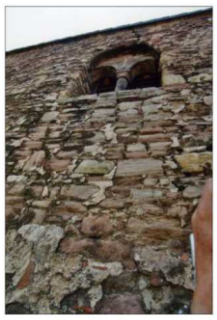
Nikolaikirche Bardowick (Niedersachsen)

Neues Museum Berlin, Restaurierung Fußböden

Kirche Bassum (Niedersachsen), Restaurierung Fußböden

Schloss Friedenstein in Gotha (Thüringen), Restaurierung Fußböden

Johanniskirche Wernigerode (Sachsen-Anhalt), Sanierung Turmfassade



Die erreichten Ergebnisse zeigen, dass der eingeschlagene Weg gut und richtig ist. Nach gut 100 Jahren kommen wir so den Gedanken und Forderungen des „Deutschen Gips-Vereines E.V.“ nach und belegen , dass mit dem Gipsgestein, dass bei ca. 850 °C entwässert oder einfacher gesagt gebrannt wird die seit über tausend Jahren bekannten guten Materialeigenschaften erreicht werden.

Brennofen

Die anfangs aufgeworfene Frage **„Hochbrandgips ein alter Baustoff mit Zukunft?“** kann oder muss mit unseren heutigen Wissen und den Schilderungen des „Deutschen Gips-Vereines e.V.“ klar mit **Ja** beantwortet werden.

Verfasser:

Gerd Srocke, Architekt und Fachberater der
Hundisburger Baustoffmanufaktur
Unter den Weiden 6
38820 Halberstadt
Tel.: 03941/ 605475
Fax: 03941/ 605476
E-Mail: g.srocke@arcor.de

Dreuse, H., Zier, H.-W.

Hinterfüll- und Ergänzungsmörtel für gipshaltige Putz- und Stuckflächen sowie für Stuckornamentik

Vorbemerkungen

Während der Nutzung können Hohlstellen hinter Putz und Stuck, Schalenablösungen zwischen Putzschichten und Risse in Putz und Stuck auftreten. Ab einem gewissen Schadmaß müssen Maßnahmen zur Sicherung und Stabilisierung ergriffen werden.
Vielfältige Möglichkeiten bieten dabei Hinterfüllungen mit Mörteln. Durch die Mörtelauffüllung soll die Verbindung zwischen Putz bzw. Stuck und dem Untergrund (z.B. Unterputze, Mauerwerk, Holzschalung, Schilfmatten) wieder hergestellt werden. Der Hinterfüllmörtel muss in seinem Fließverhalten so eingestellt sein, dass er nahezu drucklos hinter die Schale und in die sich ablösenden Bereiche laufen kann und die dort vorhandenen Hohlräume auffüllt. Fast immer sind bei den Materialien in den sich ablösenden Putzschichten und im Untergrund unterschiedliche Zusammensetzungen vorzufinden. Sie besitzen auch unterschiedliche hygrische und mechanische Eigenschaften. Um eine dauerhafte neue Verbindung zu gewährleisten, muss der Hinterfüllmörtel mit allen Materialien des Altbestandes verträglich sein. Ein guter Haftverbund zum Untergrund und zur sich ablösenden Schale ist erforderlich.

Durch mechanische Beanspruchungen und / oder Bewitterung können an flächigen und an ornamentalen Bauteilen Fehlstellen sowie Aus- und Abbrüche entstehen. Um die Erscheinungsform wieder herzustellen und auch um weitere zerstörerische Prozesse an den Oberflächen zu unterbinden, können die Fehlstellen mit Ergänzungsmörteln rekonstruiert bzw. ausgebessert werden.
Derzeit werden beispielsweise an Gipsstuck oft Ausbruchstellen bis auf die tragfähigen Untergründe abgearbeitet. Dabei müssen oft größere Teile angrenzender gut erhaltener Originalsubstanz entfernt werden. Anschließend erfolgt die Auffüllung der Fehlstellen mit einem groben Unterbaumörtel. In Einzelfällen ist eine zusätzliche Verankerung (z.B. Dübel, Bewehrung) erforderlich. Vielfach werden Haftvermittler eingesetzt. Nach einer systemabhängigen Standzeit wird auf die Unterbaumörtel ein Ergänzungsmörtel aufgetragen. Der Ergänzungsmörtel wird abschließend an die Oberflächenstruktur des Bestandes angepasst.
Sind in den Ergänzungsmörteln hydraulische Bindemittel enthalten, werden zur Vermeidung von chemischen Reaktionen mit dem Gipsstuck aufwendige Maßnahmen zur stofflichen Trennung zwischen den Untergründen und den Ergänzungsmörteln erforderlich.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden Ergänzungs- und Hinterfüllmörtel für gipshaltige Feinputz- und Stuckflächen, Stuckornamentik und Glanzstuck (Stucco lustro) entwickelt. Nachfolgend werden die Ergebnisse kurz dargestellt.

Hinterfüllmörtel zur Schalensicherung auf Gipsbasis

Mörtel zur Hinterfüllung und Sicherung sich ablösender Schalen an Putz- und Feinstuckflächen sowie zum Verschluss von Rissen in derartigen Flächen sollten nachfolgende Eigenschaften besitzen:
- gutes Haftvermögen am Untergrund und an den Putzschichten
- geringer Wasserbedarf während der Applikation
- gute stoffliche Verträglichkeit mit dem Altbestand
- geringes Quell- und Schwindverhalten nach der Applikation
- angepasste Fließ- und Kriecheigenschaften der Frischmörtel während der Applikation
- Ausschluss von Treibmineralbildungen und Bildungen wasserlöslicher Salze
- auf den Altbestand angepasste Materialkennwerte wie Haftzugfestigkeit, E-Modul, Druck- und Biegezugfestigkeit, Porosität, thermische und hygrische Längenänderung

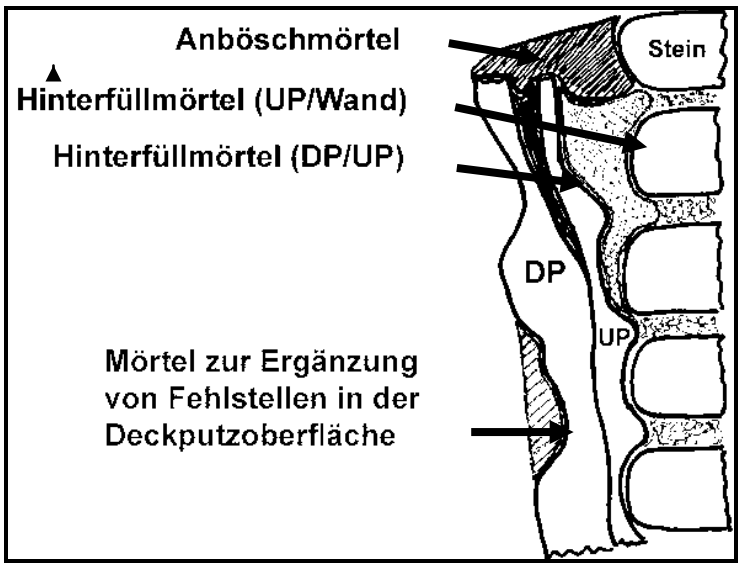


Abb. 1:
Schematischer Profilschnitt durch eine sich von der Wand ablösende Putzschale mit Einsatzbereichen der Mörtel zur Hinterfüllung von Hohlstellen und zur Ergänzung von Fehlstellen an der Oberfläche
(UP – Unterputz, DP – Deckputz)

Als Bindemittel für ein Hinterfüllmörtelsystem wurde für Laborversuche zunächst Stuckgips ausgewählt. Über die Variation der Fließmittelanteile, der Wassergehalte, der modifizierenden Zusätze und von Quarzmehlen sowie -feinsanden erfolgte die Anpassung der Eigenschaften nach den oben genannten Kriterien.
Als wesentliche Größe für die Bewertung des Applikationsverhaltens ist das Wasseraufnahmevermögen (Saugverhalten) der Untergründe erkannt worden. Der Wassergehalt der Hinterfüllmörtelrezepturen musste in Abhängigkeit vom Saugverhalten der Untergründe eingestellt werden. Stark saugende Untergründe erfordern einen Wasserüberschuss, für schwach saugende Untergründe sollte ein geringerer Wassergehalt in den Mörtelrezepturen eingestellt werden.
Eine Möglichkeit zur Beurteilung des Saugverhaltens von verschiedenen Untergründen unter baupraktischen Bedingungen ist die Prüfung der Wasseraufnahme mit Prüfröhrchen nach Karsten.
Im Labormaßstab wurden plattenförmige Modellproben aus relevanten unterschiedlichen Materialen hergestellt und mit der genannten Methode untersucht. Das Ziel war die Erfassung von Unterschieden im Saugverhalten möglicher Untergründe zur Festlegung von Anforderungen an die Hinterfüllsysteme.

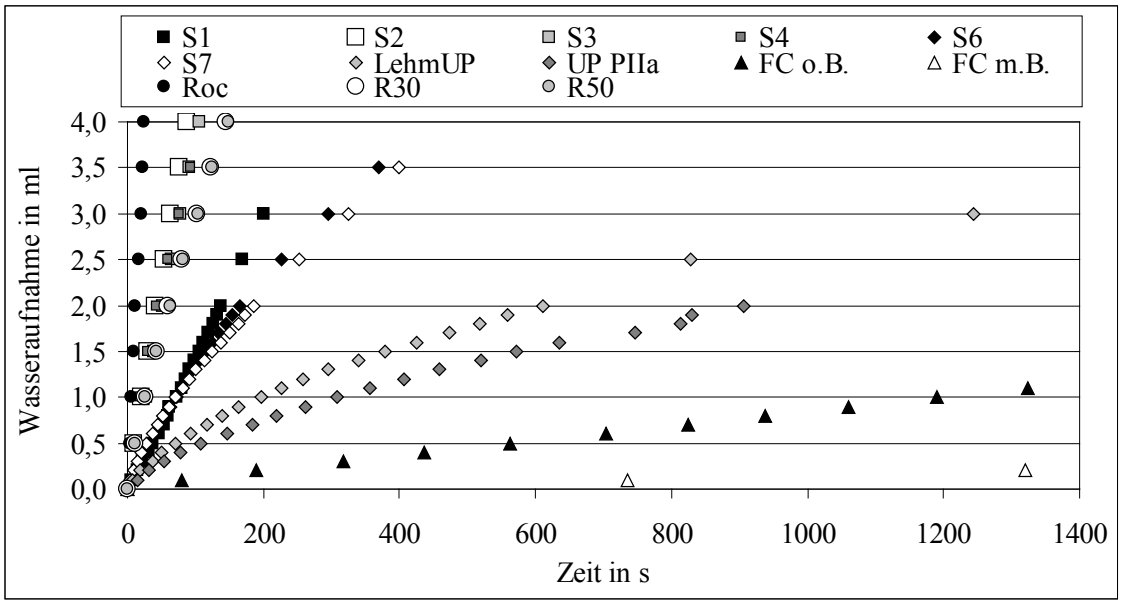


Abb. 2: Kapillare Wasseraufnahme nach Karsten verschiedener Putz- und Plattenproben

Im Ergebnis dieser Untersuchungen können die Untergründe in 3 Kategorien eingeteilt werden:
- stark saugend (Gips- und Gips-Kalk-Mörtel: Roc, S2, S3, S4, R30 und R50),
- saugend (Kalk-Gips-, Lehm- u. Kalkmörtel: S1, S6, S7, Lehm UP, UP PIIa) und
- schwach saugend (Gipsfaserplatten: FCo.B. und FCm.B.).

Auf dieser Grundlage wurden die Materialkombinationen für die Ermittlung der Haftverbundeigenschaften ausgewählt.

Tabelle 1: Kombinationen Untergründe/Hinterfüllmörtel

Proben-bezeichnung	Kennzeichnung	Material 1	Hinterfüll-mörtel	Material 2
ROG	RO/RO-G/RO	Stuckgips	RO-G	Stuckgips
RO3	RO/RO-3/RO	Stuckgips	RO-3	Stuckgips
RO3 F	RO/RO-3/FC	Stuckgips	RO-3	Gipsfaserplatte
RO3 L	RO/RO-3/L	Stuckgips	RO-3	Lehmputz
RO3 FL	F/RO-3/L	Gipsfaserplatte	RO-3	Lehmputz
ROW RO	RO/ROW/RO	Stuckgips	ROW-3-2	Stuckgips
ROW L	RO/ROW/L	Stuckgips	ROW-3-2	Lehmputz
ROW F	RO/ROW/F	Stuckgips	ROW-3-2	Gipsfaserplatte
ROW FL	L/ROW/F	Lehmputz	ROW-3-2	Gipsfaserplatte
RR3 L	RO/RR3/L	Stuckgips	RR3	Lehmputz
RR3 FL	L/RR3/F	Lehmputz	RR3	Gipsfaserplatte

Die Hinterfüllmörtel in Tabelle 1 enthalten neben Stuckgips Fließmittel (RO-3), Fließmittel und Dispersion (ROW-3-2), Fließmittel, Dispersion und Quarzmehl (RR3) oder keine Zusätze (RO-G).

Ein Hauptkriterium für die Mörtelentwicklung war der Haftverbund des Hinterfüllmörtels mit dem Untergrund und der Putzschicht. Der Haftverbund wurde an verschiedenen Materialkombinationen untersucht. Als Untergründe sind Lehmputz (L), Gipsfaserplatten (F - ohne Imprägnierung und Oberfläche aufgeraut) und Stuckgips (RO) ausgewählt worden.
Die Verbundkörper bestehen aus je zwei Teilplatten der Abmessung 200 mm x 200 mm x 20 mm. Zwischen beide Platten (Abstand 5 mm) wurde der Hinterfüllmörtel eingebracht. Die Applikation erfolgte je nach Verarbeitbarkeit mit Spritzen durch Kanülen (unter Druck) oder durch einfaches Einfüllen ohne Hilfsmittel (drucklos). Die Untergründe wurden mit Wasser vorgenässt. Die Lagerungsdauer der Prüfkörper betrug > 7 Tage im Normalklima bei 20°C und bei 65 % relativer Luftfeuchte.
Aus den Verbundplatten wurden anschließend Probekörper der Abmessung 40 x 40 x 50 mm³ herausgesägt. Zur Ermittlung der Haftfestigkeiten sind Zugstempel auf die Probekörper aufgeklebt worden. Mittels Haftzugprüfgerät erfolgte senkrecht zu den Prüfflächen eine Belastung bis zum Bruch. Zur Bewertung der Haftfestigkeit dienen die auf die Prüffläche bezogenen Zugfestigkeiten und das Bruchbild an den Probekörpern nach Abschluss der Prüfung.

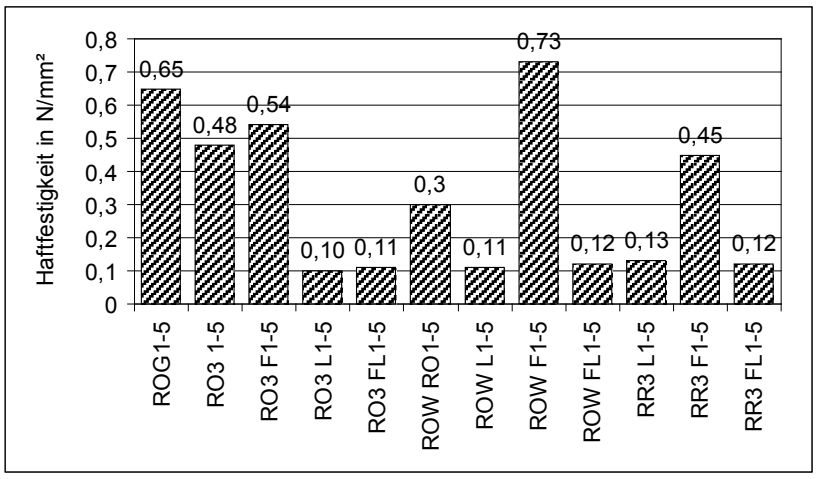


Abb. 3: Mittelwerte für Haftfestigkeiten (aus je 5 Einzelmessungen) für die unterschiedlichen Materialkombinationen

Die Werte der Haftfestigkeiten liegen zwischen 0,10-0,73 N/mm². Einen großen Einfluss haben der Untergrund und die Untergrundvorbereitung. Die geringeren Werte wurden immer in Kombinationen mit Lehmputz erreicht und die höchsten Werte bei Kombinationen Stuckgips/Stuckgips und Stuckgips/Gipsfaserplatte. Auffallen sind die sehr hohen Werte bei gleichzeitigem Zusatz von Fließmittel und Dispersion (ROWF1-5) und gut tragfähigen Untergründen.

Nicht nur der Haftverbund, sondern auch die Festigkeitseigenschaften spielen bei Hinterfüllmörteln eine wesentliche Rolle. Die mechanischen Eigenschaften müssen auf den Untergrund bzw. die Putzschicht angepasst sein. Deshalb wurden der dynamische E-Modul sowie die Biegezug- und Druckfestigkeiten bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Kleinstprismen der Größe 1 x 1 x 6 cm³ nach deren Lagerung im Normklima (20°C / 65 % relative Luftfeuchte) oder Feuchtlagerung (Nebelkammer bei >95% relativer Luftfeuchte und 20°C). Die Probekörperabmessungen wurden nach den späteren Einsatzvolumina der Mörtel gewählt.

Die E-Moduli wurden nach 7, 14 und 28 Tagen nach Herstellung der Prismen gemessen und die Druck- und Biegezugfestigkeiten nach 28 Tagen. Nachfolgend ist eine Auswahl der Ergebnisse der Prüfungen nach 28 Tagen dargestellt.

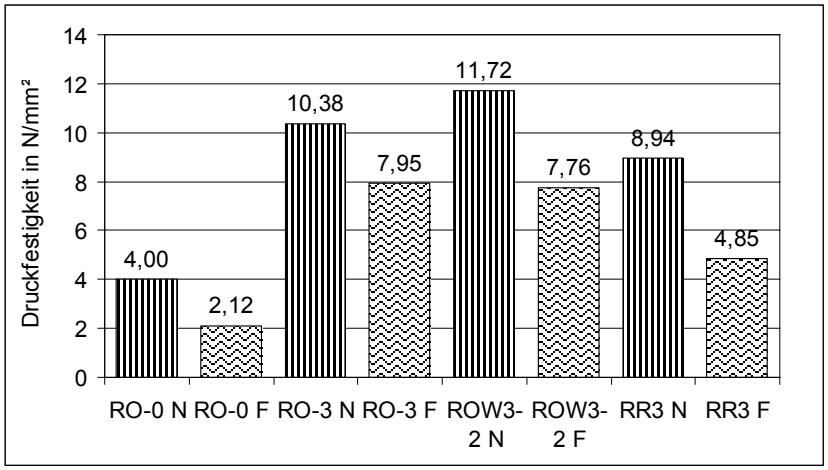


Abb. 4: Druckfestigkeiten von Mörteln für Hinterfüllsysteme nach 28 Tagen Lagerung im Normalklima („N“) und im Feuchtraum („F“)

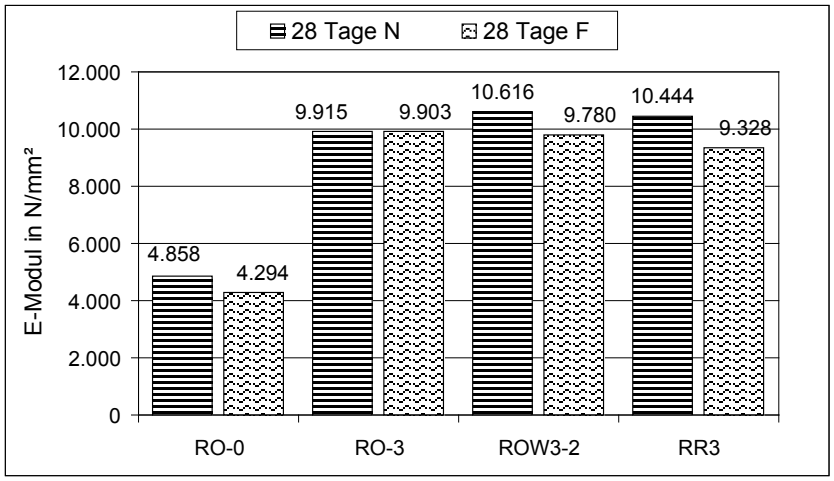


Abb. 5: E-Moduli von Mörteln für Hinterfüllsysteme nach 28 Tagen Lagerung im Normalklima („N“) und im Feuchtraum („F“)

Die Druckfestigkeiten der Hinterfüllmörtelsysteme liegen deutlich über denen des Stuckgipses (RO-0) als Vergleichssprobe. Durch die Verwendung eines Fließmittels wurde der Wasser/Gips-Wert von 0,8 auf 0,45 reduziert. Vorallem daraus resultieren die Erhöhungen der Druckfestigkeiten. Die Abnahme der Festigkeit unter Feuchtlagerung ist bei Gips ein bekanntes Phänomen.
Bei den Ergebnissen der E-Moduluntersuchungen kommt es zu gleichen Zusammenhängen.

Hinterfüllmörtel mit einer Kunststoffdispersion als alleinigem Bindemittel

Hinterfüllmörteln mit Kunststoffdispersionen als Bindemittel sollen in erster Linie dort eingesetzt werden, wo es auf Grund unterschiedlicher Materialkombinationen im Altbaubestand zu Unverträglichkeiten kommen kann. Beispiele hierfür sind Zement- bzw. Kalk-Zement-Putze auf Gips- oder Kalk–Gips-Untergründen.

Die Anforderungen an Hinterfüllmörtel mit Kunststoffdispersionen als Bindemittel gleichen denen der Hinterfüllmörtel auf Gipsbasis.
Die Basis für die Entwicklung von Hinterfüllmörteln mit Kunststoffdispersionen als Bindemittel waren Erfahrungen, die in der MFPA Weimar für Anwendungen an Abschalungen auf Kalkstein vorlagen.
Für die Applikation wurde eine Rezeptur bestehend aus Quarzmehlen, Kaolin und Dispersion erprobt. Der Hinterfüllmörtel reagiert auf Grund seiner Zusammensetzung im verfestigten Zustand nicht chemisch mit dem vorhandenen Untergrund. Für die Hinterfüllung von Putzschalen und zum Rissverschluss kann der Mörtel auf Grund seiner sehr fließfähigen Konsistenz gut eingesetzt werden.
Als Kennwerte wurden die Wasseraufnahme, die Wasserdampfdiffusion und das Haftverbundverhalten ermittelt.
Zur weiteren Beurteilung der Eignung wurden ebenfalls Untersuchungen zum Haftverbundverhalten auf unterschiedlichen Untergründen, zur Wasseraufnahme und zur Wasserdampfdiffusion durchgeführt.
Die Auswahl der Untergründe erfolgte u.a. nach deren Saugverhalten (siehe auch Hinterfüllmörtel auf Gipsbasis). Es wurden Materialkombinationen gewählt, bei denen es mit Hinterfüllmörteln auf Gipsbasis zu chemischen Reaktionen kommen kann (Materi-alunverträglichkeiten). Die Haftfestigkeit des Hinterfüllmörtels liegt bei einem Wert von etwa 0,4 N/mm². Da der Abriss nicht im Hinterfüllmörtel, sondern im angrenzenden Putz (hydraulischer Kalkputz) erfolgte, sind die Zugfestigkeiten im Material selbst als höher zu bewerten.
Der Hinterfüllmörtel mit einer Kunststoffdispersion als alleinigem Bindemittel weist nachfolgende Eigenschaften auf:
- sehr guter Haftverbund mit dem Untergrund (Haftfestigkeiten von etwa 0,4 N/mm²)
- gute stoffliche Verträglichkeit mit dem Altbestand
- angepasste Fließ- und Kriecheigenschaften des Frischmörtels
- Ausschluss von Treibmineralmineral- und Salzbildungen
- entsprechend den Kriterien nach [1] liegen die hygrischen Kennwerte im Bereich „mittel saugend“ und „mittel wasserdampfdurchlässig“ ((w24) = 1,9 kg/(m²*h0,5), μ = 65 und sd = 0,84 m)

Ergänzungsmörtel für Stuck, Stucco lustro oder ähnliche Glanzputze

Für Ausbesserungen an gipsgebundenen Glanzputzen wurden Ergänzungsmörtelsysteme auf Gipsbasis und auf Kunststoffbasis als Bindemittel entwickelt. Ausschließlich gipsgebundene Ergänzungsmörtel, die auf der Grundlage von Stuckgips und / oder dessen Modifizierung zur Anwendung kamen, konnten bei der praktischen Erprobung nicht ohne Einschränkungen überzeugen.
Durch die Verwendung von Kunststoffdispersionen als alleiniges Bindemittel in den Ergänzungsmörteln wurden im erhärteten Zustand chemische Wechselwirklungen mit den Untergründen ausgeschlossen. Bei der Bindemittelauswahl musste die Beständigkeit der Dispersion gegenüber Gipseinwirkungen berücksichtigt werden. Die Auswahl der verwendeten Ausgangsstoffe erfolgte in erster Linie nach dem Kriterium der industriellen Verfügbarkeit.
Für Anwendungen in der Natursteinrestaurierung wurden in der MFPA bereits in der Vergangenheit Ergänzungs- und Hinterfüllmörtel mit Kunststoffdispersionen als Bin-

demittel entwickelt. Weitere Rezepturbestandteile sind unterschiedliche Calciumsulfate (Bindemittel und Gesteinskörnungen), Sande und Kaolin.
Nach der Bewertung der Verarbeitbarkeitseigenschaften der Frischmörtel wurden für ausgewählte Rezepturen der Ergänzungsmörtel mechanische und hygrische Kennwerte bestimmt.

Tabelle 2: Kennwerte der erhärteten Ergänzungsmörtel auf Basis von Kunststoffdispersion als Bindemittel

	DFK D250	DFK D250A	DFK D250B	DFK D250DM	DFK D250AFS*	SES KA1
Druckfestigkeit in N/mm²	6,8	7,7	8,3	13,9	n.b.	5,21
E-Modul in N/mm²	7931	8093	8696	10141	n.b.	6380
Wasseraufnahme w_{24} in kg/(m²*$h^{0,5}$)	0,15	0,20	0,19	0,19	0,20	0,96
µ-Wert**	21	12	13	634	13	13
sd-Wert*** in m	0,43	0,25	0,25	11,93	0,25	0,27

* Verbundkörper aus Ergänzungsmörtel DFK250A und Feinspachtel
** Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl µ
*** wasserdampfdiffusionsäquivalente Luftschichtdicke

Die Ergebnisse für die mechanischen Kennwerte Druckfestigkeit und E-Modul liegen in Größenordnungen, die auch von relevanten Glanzputzen im Altbaubestand erreicht werden.
Bei den Kennwerten zur Charakterisierung des Diffusionsverhaltens (sd- und µ-Werte) weist die Rezeptur DFKD250DM sehr hohe Werte auf. Diese Werte sind durch die Schichtdicke der Probeköper bedingt und deshalb nicht praxisrelevant. Deckmörtel der Art wie in Rezeptur DFKD250DM werden in der Regel nur in Schichtdicken << 5 mm aufgetragen. Der hier untersuchte Probekörper hatte eine Schichtdicke von 20 mm.
Die entwickelten Ergänzungsmörtel sind nach den Kriterien in [1] als gering saugend und wasserdampfdurchlässig einzustufen.

Speziell für Stuck und Glanzputze ergeben sich zusätzliche Anforderungen an die Lichtechtheit und die Polierbarkeit.
Stucco lustro ist eine besondere Putzart, durch welche ein fest anhaftender Glanzputz (ein dekorativ glänzender Feinputz) entsteht. [2] Als Bindemittel werden Kalk und/oder Gips verwendet. Der feine schimmernde Glanz wird durch gezielt eingesetzte Materialien (wie z.B. einem Fasergips/Alabstergips, Luftkalk, Stuckgips) und einer aufwendigen Bearbeitung beim Auftragen erreicht. Es kommen häufig organische Zusätze zum Einsatz. Die Materialzusammensetzungen variieren stark. Zur Nachstellung von Stucco lustro sind die Kenntnis der jeweiligen Materialzusammensetzung und eine entsprechende Verarbeitungstechnologie erforderlich. Im konkreten Fall wurde ein Glanzputz („TGP“) als Ergänzungsmörtel für den Innenbereich des Stadtschlosses in Eisenach entwickelt. Ausführliche Informationen sind aus [3] zu entnehmen.

Im Ergebnis der Systementwicklungen konnten für die Rekonstruktion von ausgebrochenen und abgelösten Stuckflächen nachfolgende Eigenschaften erzielt werden:
- Möglichkeit der dünnschichtigen Antragung

- Reversibilität bei Anwendung im Denkmalbereich
- Verträglichkeit mit dem Altbestand
- gutes Haftvermögen am Untergrund
- geringe Wasseraufnahme und hohe Wasserdampfdiffusion
- auf den Altbestand abgestimmte Materialkennwerte wie Haftfestigkeit, E-Modul, Druck- und Biegezugfestigkeit und Porosität

Bewertung von Probeflächen / Nachkontrolle

Zielkriterien der Bewertung von Probeflächen waren u.a. die Haftverbundeigenschaften (flächige Haftung am Untergrund, Haftfestigkeit), die Möglichkeit der dünnschichtigen Antragung (Bewertung der Qualität der Ergänzung hinsichtlich der Oberflächenanpassung zum Altbestand), die Reversibilität bei Anwendung an denkmalgeschützten Objekten und die Verträglichkeit mit dem Altbestand (z.B. Salzausblühungen).
Eine Möglichkeit der Bewertung der Haftverbundeigenschaften an Probeflächen war die Bohrwiderstandsmessung [4]. Das Ergebnis nach der Applikation des Hinterfüllmörtels kann durch diese Methode qualitativ und quantitativ dokumentiert werden. Die Bohrwiderstandsmessungen erfolgten an Verbundkörpern (Plattengröße ca. 200 mm x 200 mm) im Labormaßstab. Es wurden sowohl Hinterfüllungen mit kunststoffgebundenen als auch mit gipsgebundenen Mörteln untersucht.

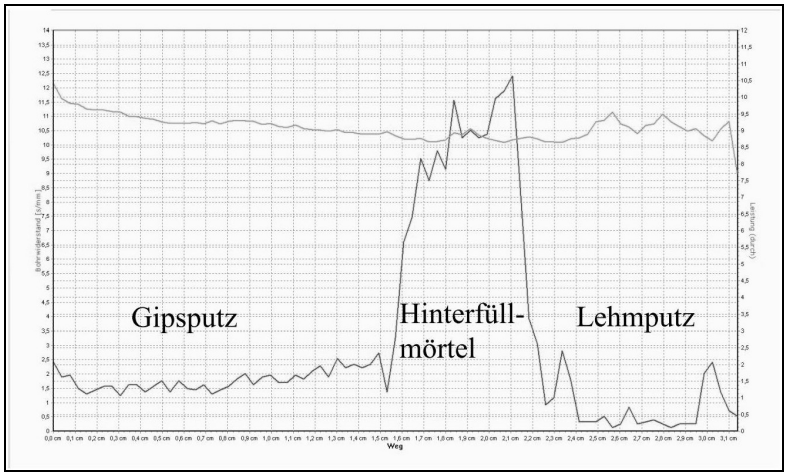


Abb. 6:
Beispiel für Bohrwiderstandsmessung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe am Beispiel einer Hinterfüllung auf Gipsbasis (RR3)

Tabelle 3: Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Verbundkörpern

Materialzusammensetzung der Verbundkörper			Bohrwiderstand in s/mm (max. Wert im Bereich)			nachgewiesene Schichtdicke in cm		
Putz	Hinterfüllung	Putz	Putz	Hinterfüllung	Putz	Putz	Hinterfüllung	Putz
Gips	RR3	Lehm	2,5	12,5	3	1,5	0,75	0,9
Gips	QKD	Zement	2,0	9,0	30	0,65	0,35	1,0
Gips	QKD	Lehm	2,2	8,0	3,0	1,0	0,4	1,4

In Abb. 6 ist im Bereich von 1,55 - 2,25 cm Eindringtiefe eine deutliche Erhöhung des Bohrwiderstandes zu erkennen. In diesem Bereich befindet sich ein Hinterfüllmörtel.

Die visuelle Bewertung des Haftverbundes kann darüber hinaus durch augenscheinliche Beurteilung der Probekörper und/oder mittels mikroskopischer Auswertung erfolgen.
In Tabelle 3 sind die Ergebnisse für 3 Verbundkörper exemplarisch dargestellt. Die ausgewählten Beispiele zeigen, dass die Bohrwiderstandsmessung eine geeignete Methode zur Erfolgskontrolle nach Hinterfüllmaßnahmen darstellt.

Resümee

Durch die Entwicklung von Mörtelsystemen für Ergänzungen und Hinterfüllungen an gipshaltigen Putz- und Stuckflächen sowie für Stuckornamentik kann sehr flexibel auf unterschiedliche Situationen im Altbaubestand und in Denkmalen reagiert werden. Die Rezepturen können individuell in Abhängigkeit von den Belastungen aus dem Untergrund (z.B. Feuchte- und Salzgehalte) und von den Materialeigenschaften (z.B. Zusammensetzung und Festigkeitskennwerte) der zu hinterfüllenden oder zu ergänzenden Putze und Stuckflächen ausgewählt werden.

Tabelle 4: Anwendungsbereiche und Mörtelvarianten (siehe auch [5], [6])

Bezeichnung	Anwendungsbereiche
	Mörtel für Hinterfüllungen von gipshaltigen Putzschalen
RO-3	Hinterfüllung von gipshaltigen Putzschalen mit hohen Festigkeiten.
ROW3-2	Hinterfüllung von gipshaltigen Putzschalen mit hohen Festigkeiten für geringfügig feuchte- und salzbelastete Untergründe.
RR3	Hinterfüllung von gipshaltigen Putzschalen mit geringeren Festigkeiten für geringfügig feuchte- und salzbelastete Untergründe.
QKD	Hinterfüllung von Putzschalen mit unterschiedlichen Festigkeiten und variierender Materialzusammensetzung für geringfügig feuchte- und salzbelastete Untergründe.
	Ergänzungsmörtel für Stuck, Stucco lustro oder ähnliche Glanzputze
TGP	Ergänzungsmörtel als Feinspachtel für gipshaltige Untergründe in Schichtdicken < 2 mm.
DHFS	Ergänzungsmörtel als Deckmörtel für gipshaltige Untergründe in Schichtdicken < 5 mm.
DFKD250DM	Ergänzungsmörtel als grober Unterbaumörtel für gipshaltige Untergründe in Schichtdicken bis 2 cm.
DFKD250A	Ergänzungsmörtel als feiner Unterbaumörtel und als Deckmörtel für gipshaltige Untergründe in Schichtdicken bis 1 cm.
DFKD250B	Ergänzungsmörtel als Unterbaumörtel und als Deckmörtel für variierenden Materialbestand in Schichtdicken bis 1 cm.
SESKA1	Ergänzungsmörtel als Feinspachtel für gipshaltige Untergründe in Schichtdicken < 2 mm.

Nachfolgende Rezepturen (Tabelle 4) stehen nach den bisher durchgeführten Untersuchungen für Anwendungen zur Verfügung.

Die Mörtelsysteme wurden bereits an verschiedenen Objekten wie z.B. der Runneburg in Weißensee (Risssanierungen und Hinterfüllungen von sich ablösenden Putzschalen im Außenbereich) und am Stadtschloss in Eisenach (Ergänzung von Stuckornamentik im Außenbereich, Glanzputz im Innenbereich) erprobt bzw. eingesetzt.
Die Bewertung der Probeflächen erfolgte durch nachfolgende Zielkriterien:
- Haftverbundeigenschaften (Haftung am Untergrund, Haftfestigkeit)
- Möglichkeit der dünnschichtigen Antragung (Bewertung der Qualität der Ergänzung hinsichtlich der Oberflächenanpassung zum Altbestand)
- Reversibilität bei Anwendung an denkmalgeschützten Objekten
- Verträglichkeit mit dem Altbestand (z.B. Salzausblühungen)

Die Mörtelentwicklungen erfolgte in einem Kooperationsprojekt gefördert durch Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AIF)

Literatur

[1] Snethlage R.:- „Leitfaden Steinkonservierung“, Frauenhofer IRB Verlag, 2005
[2] Bohnhagen, A.: - „Stukkateur und Gipser“, - Reprint-Verlag-Leipzig (Originalausgabe 1914)
[3] Rietschel, K., Zier, H.-W. : „Gipshaltige Glanzputze in Thüringen; Untersuchungen - Nachstellungen - Reparaturen - Rekonstruktionen“, IN IFS Bericht 42/2012, Gips als Baugrund, Mörtel und Dekorationsmaterial
[4] *www.geotron.de*, GEOTRON ELEKTRONIK, Pirna
[5] Zier, H.-W.: - „Probleme bei technologischen Eingriffen an Oberflächen von gipshaltigen Putz und Mauerwerk“, - IN: Oberflächentechnologien und Bautenschutz, Venzmer, H. (Hrsg.), 21. Hanseatische Sanierungstage 2000, S. 199-208
[6] Zier, H.-W. u. Dreuse, H.: - „Gipsmörtel und Gipsstein in Bauwerken – Probleme und Ansätze für die Sanierung, - IN: Neue Natursteinrestaurierungsergebnisse und messtechnische Erfassungen, Natursteintagung Stuttgart 2012, S. 9-23

P. Huschenbeth, M. Huschenbeth, H. Dreuse

Oberflächenfertige calciumsulfatgebundene Dekorfußbodensysteme

Oberflächenfertige Estrichsysteme stellen ein spezielles Anwendungsgebiet im Bauwesen dar. Diese Estrichsysteme unterscheiden sich in der breiten Produktvielfalt der eingesetzten Bindemittel und Gesteinskörnungen sowie in den verwendeten Technologien. Dabei entstehen durch ein breit gefächertes Farbspiel und verschiedene Oberflächentexturen individuell erzeugte oberflächenfertige Fußböden.
Im Rahmen dieses Beitrags wird auf historische Gipsestriche und die aktuelle Markt- und Produktsituation von oberflächenfertigen Estrichsystemen eingegangen. Aufbauenden auf die zuvor genannten Punkte wurden in einem Kooperationsprojekt Produkt- und Technologieerweiterungen zu den bestehenden Estrichsystemen durchgeführt. Für diese Mörtelformulierungen wurde die Bezeichnung oberflächenfertige, calciumsulfatgebundene Dekorfußbodensysteme gewählt.

Geschichte und Historische Verwendung von Gipsestrichen

Seit mehreren tausend Jahren finden Baumaterialien aus Gips weltweit die verschiedensten und vielfältigsten Anwendungsmöglichkeiten. Dabei wurde Gips in gebrannter Form als Mauer-, Putz- und Estrichmörtel sowie ungebrannt als Naturwerkstein verwendet.
Historische Gipsmörtel und Gipsestriche wurden hauptsächlich regional in den Bereichen von Gipslagerstätten hergestellt und verbaut. In Deutschland befinden sich diese Gebiete vorwiegend im Harz, im Thüringer Becken, in Mainfranken (Windsheimer Bucht), in Nordostniedersachsen und in Schleswig- Holstein. Schon seit Jahrhunderten konnte Gips in diesen Gebieten einfach abgebaut werden und war somit ein leicht verfügbares Baumaterial. Abbildung 1 stellt schematisch den Aufbau von Gipslagerstätten in Deutschland dar.

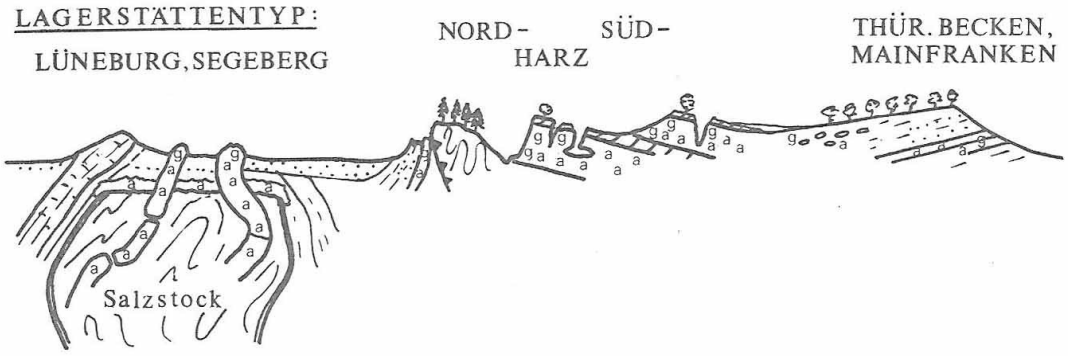


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gipslagerstätten in Deutschland von Nord nach Süd, das Kürzel **(a)** steht für Anhydritvorkommen, **(g)** steht für Gipssteinlagerstätten /1/

Der historische Gipsmörtel ist ein universeller Baustoff, der nicht nur bei der Errichtung von Hochbauten wie Burgen, Häusern und Ställen eingesetzt wurde, sondern auch im Tiefbau bei der Errichtung von Kellern, Wasserläufen und Gräben. Häufig ist der historische Gipsmörtel als Gipsestrichfußboden vorzufinden. Diese Gipsestriche

wurden neben der einfachen Verwendung auf Dachböden und Holzbalkendecken auch zur dekorativen Ausschmückung sakraler und profaner Bauten genutzt.

Die Funde historischer Gipsestriche reichen bis in die Zeit der Ägypter zurück. So wurde beim Bau der Cheopspyramide in Giseh (2.800 v. Chr.) Estrichmörtel aus Gips verwendet. Weiterhin sind im Palast von Knossos auf Kreta zwischen 2000 v. Chr. und 1400 v. Chr. farbige Gipsestriche eingebaut worden, die zum Teil noch heute erhalten sind. /2/ Später wurden historische Gipsestriche verstärkt in der zweiten Hälfte des 12. und 13. Jahrhunderts in Mitteldeutschland in der näheren und weiteren Umgebung des Harzes verwendet. Beispiele hierfür sind die Klosterkirche in Ilsenburg, die Klöster Huysburg und Drübeck sowie das Schloss Stolberg.
Vielmals wurden in die historischen Gipsestriche Mythologien und Symbole des Christentums inkrustiert oder aufgemalt (siehe Abbildung 2).
Eine andere Art dieser Fußböden ist die Kombination von Gipsestrich und Tonfliesen (siehe Abbildung 3). Diese befinden sich beispielsweise im Augustinerkloster Erfurt und im Schloss Eisenach. Die Gipsestrichfußböden wurden teilweise poliert oder mit einer beizenden Farbe behandelt.

Abb. 2: Inkrustierter Gipsestrich in der Klosterkirche Ilsenburg

Abb. 3: Gipsestrich mit Tonfliesen in der Dorfkirche Eschenbergen bei Gotha

In späteren Zeiten, vor allem im Barock, wurden die Gipsestrichfußböden in mehrfarbigem Gips als Scagliola Technik ausgeführt. Dazu wurden fein gemahlene Gipsestriche verschiedenfarbig eingefärbt und nacheinander andere Farbigkeiten inkrustiert. In Deutschland findet man solche Scagliola- Böden beispielsweise in der Stiftskirche zu Hoya- Bücken und in der Stiftskirche zu Bassum (Niedersachsen).

Diese Fußböden wurden besonders in der Barockzeit als Ersatz zum teuren Naturstein eingesetzt, wobei sie dennoch als gleichwertiges Material angesehen wurden. /2/ Die Vorteile der Gipsestrichfußböden im Gegensatz zum aufwändig herzustellenden Kalkterrazzo waren vor allem die kurze Herstellungszeit und schnelle Nutzbarkeit. Dies ist mit den niedrigen Erstarrungszeiten zu begründen. Hierbei konnten auch Inkrustationen schon nach kurzer Zeit eingearbeitet werden. Weiterhin wirken Gipsestrichfußböden auf Holzbalkendecken und Dachböden feuerhemmend und wärmeisolierend. Als Nachteil muss jedoch die geringe Durchfeuchtungsresistenz genannt werden. /3/

Für die noch erhalten gebliebenen historischen Gipsestriche ist oftmals eine aufwändige Restaurierung unumgänglich. Ein Großteil der historischen Gipsestriche weist meist ähnliche Schadensbilder auf. Hierbei handelt es sich überwiegend um

kleine, aber auch größere Fehlstellen sowie Risse im Millimeterbereich. Weitere Schäden sind aufliegende Verschmutzungen und Verfärbungen sowie in extremeren Fällen auch Aufwölbungen/ Absenkungen bis hin zum Zerfall des Gefüges. Bei der Restaurierung historischer Gipsestriche ist somit die Verwendung angepasster Ergänzungsmaterialien und Mörtelrezepturen unumgänglich.

Technologien zur Herstellung historischer Gipsestriche

Als Untergrund für die Fertigung von Gipsestrichfußböden wurden oft Sande aber auch regionalverfügbare Gesteinsschotter verwendet. In Proben der Gipsestriche aus der Klosterkirche Ilsenburg (Harz) und aus dem Schloss Stolberg (Harz) wurden auf der Unterseite grobe Gesteinsstücke gefunden, die auf eine kapillarbrechende Schicht deuten. Diese Proben machen deutlich, dass zur damaligen Zeit bereits bekannt war, dass der Gipsestrich vor Feuchtigkeitseinwirkung aus dem Untergrund geschützt werden muss.

Die Einbaustärke der Gipsestriche betrug laut WIHR /2/ im Allgemeinen ca. 4 cm, wobei diese durchaus auch höher sein konnte. So wurde im Refektorium des Klosters Huysburg ein Gipsestrichfußboden aus dem 15. Jh. vorgefunden, der eine Stärke von teilweise über 8 cm aufwies.

Die Verarbeitung der Gipsestrichmörtel musste mit hoher Wahrscheinlichkeit im plastischen Zustand erfolgen. /3/ Auch WALDEGG /4/ beschreibt die Technologie zum Einbau der historischen Gipsestriche im Ergebnis des Anmachvorgangs als eine Art „dicken Brei“, was nach heutiger Definition der Konsistenz steif bis plastisch entsprechen könnte. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Verarbeitungen wurde laut WIHR /2/ der Gips mit soviel Wasser zu einem „dünnen Brei“ angerührt, so dass er mit Handeimern gleichmäßig dick eingegossen werden konnte.

Bereits damals war das Problem der Volumenvergrößerung beim Abbinden bekannt. So wurde nach WIHR /2/ an den Wänden ein angemessener Streifen ausgespart. Dieser wurde nach der Erhärtung wiederum mit Gips ausgefüllt. Eine weitere Methode war den Gipsguss mit hölzernen Schlegeln aus Buchenholz mehrfach tüchtig zu schlagen und abschließend mit stählernen Mauerkellen vollflächig zu ebnen. Laut WALDEGG /4/ wurde diese Technik in der Umgebung des Harzes meist nicht angewendet. In dieser Region wurde der Estrich wiederholt geglättet.

Nach der Trocknung der Gipsböden bearbeitete man diese mit einem gewöhnlichen Hobel oder mit Schleifsteinen. Teilweise wurden die Böden auch mit Leinöl getränkt und nach dessen Auskristallisation mit Wachs überzogen. Dadurch konnten die Böden wie einfache Parkettböden gebohnert und gepflegt werden. /2/
Der überwiegende Teil der historischen Gipsestrichfußböden wurde wahrscheinlich nicht geschliffen, da Arbeits- und Zeitaufwand zu hoch waren. Es ist davon auszugehen, dass nur inkrustierte Gipsestriche oder Gipsestriche in besonders exponierter Lage geschliffen wurden. In einfachen Kirchen und Profanbauten wurden die Gipsestriche beim Einbauen nur geglättet. Allerdings entsteht im Laufe der Jahre durch Abnutzung der Oberfläche in den beanspruchten Bereichen der Eindruck von angeschliffenen- bzw. geschliffenen Flächen.

Charakterisierung der aktuellen Verwendung von Estrichsystemen

Die derzeit auf dem Markt verfügbaren Estriche auf Basis mineralischer Bindemittel wie z.B. Zementestrich, Anhydritfließestrich, Terrazzo und Gipsestrich unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Verwendung.
In der Bauindustrie werden hauptsächlich Zement- und Anhydritfließestriche verwendet. Diese werden z.B. als Schwimmende Estriche, Ausgleichsestriche, Heizestriche oder Verbundestriche für Fußbodenaufbauten genutzt. Nachfolgend werden die Produkt- und Technologieeigenschaften dieser Estrichsysteme kurz charakterisiert. Für spezielle Anwendungsbereiche werden zudem die Estrichsysteme Terrazzo und Gipsestrich beschrieben.

Zementestriche basieren auf dem Bindemittel Zement und Gesteinskörnungen. Der Einbau erfolgt nach Wasserzugabe in erdfeuchter bis plastischer Konsistenz. Bei der Herstellung werden Zwangsmischer in Kombination mit Druckluftförderern eingesetzt. Die Verteilung des Zementestrichs erfolgt manuell mit einfachen Werkzeugen (Schaufel, Rechen, Richtscheid). Abschließend wird der Zementestrich maschinell mittels Flügelglätter oder manuell mit einer Glättscheibe geglättet.
Hingegen werden Anhydritestriche vorwiegend in fließfähiger Konsistenz eingebaut. Als Ausgangsstoffe werden Calciumsulfat- Binder bzw. Calciumsulfat- Compositbinder und feine Gesteinskörnungen verwendet. Für die Herstellung von Anhydritfließestrichen werden die Trockenmischungen aus dem Sack oder dem Silo über einen Durchlaufmischer (hier erfolgt die Wasserzugabe) in Kombination mit einer Schneckenpumpe gemischt und gefördert. Alternativ dazu werden die Estriche auch durch Fahrmischpumpen fertig angeliefert und zur Einbaustelle gefördert. Anhydritfließestriche werden beim Einbau mit einer sogenannten „Schwabbelstange“ nivelliert. Durch die entstehenden „Schwabbelschläge“ kann es zu Entmischungen an der Oberfläche und Sedimentationen kommen.
An die zuvor beschriebenen Zement- und Anhydritfließestriche werden keine bzw. nur geringfügige Anforderungen an die Oberfläche gestellt, da diese in späteren Arbeitsgängen mit zusätzlichen Belägen (z.B. Fliesen, Naturstein, Laminat, PVC-Beläge, usw.) und Beschichtungen (z.B. Epoxidharzbeschichtung) versehen werden.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Zement- und Anhydritfließestrichen werden oberflächenfertige Estriche für hochwertige ästhetische Ansprüche verwendet. Diese sind z.B. Terrazzoböden oder sogenannte „Gipsestriche“. Für die Veredlung der Oberfläche ist eine Nachbearbeitung durch Schleifen sowie eine anschließende Imprägnierung durch Wachse oder Öle erforderlich.
Terrazzoböden basieren auf dem Bindemittel Zement bzw. Kalk und groben Gesteinskörnungen. Der Einbau des Materials erfolgt manuell in erdfeuchter Konsistenz. Die Oberfläche wird nach ausreichender Erhärtung mit spezieller Schleiftechnik nass geschliffen.
Die sogenannten „Gipsestriche“ werden vorwiegend in Regionen verwendet, in denen bereits historische Gipsestriche zum Einsatz kamen. Der Einbau von Gipsestrichen dient der Rekonstruktion von historischen Estrichflächen und der Herstellung ästhetisch anspruchsvoller oberflächenfertiger Estriche. Die Einsatzgebiete sind z.B. Museen, Kirchen, Klöster oder auch Versammlungsräume. Beispiele für diese Gipsestriche sind das Kloster Unser Lieben Frauen in Magdeburg, das Kloster Michaelstein in Blankenburg/ Harz, der Dom in Halberstadt oder das Schloss in Wiehe.
Bei dieser Art von Estrichen handelt es sich vorwiegend um Sonderrezepturen, die unter Berücksichtigung von restauratorischen Konzepten und örtlichen Gegebenheiten

speziell entwickelt werden. Die Gipsestriche werden aus ausgewählten Natursteinkörnungen (teilweise aus Gipsstein und Anhydrit), calciumsulfatgebundenen Bindemitteln, speziellen Zusatzmitteln und Pigmenten trocken vorgemischt. Nach Wasserzugabe auf der Baustelle werden die Gipsestriche in plastischem Zustand verarbeitet. Der Mischvorgang und der Einbau erfolgen ausschließlich manuell.
Nach Trocknung des Gipsestrichs wird der erforderliche Schleifvorgang im Trockenschleifverfahren durchgeführt. Anschließend müssen die Oberflächen versiegelt werden. Das Öl wird mittels Pinsel aufgetragen. Nach Trocknung erfolgt der Auftrag des Wachses von Hand mit Bürsten und Tüchern.
Der Einsatz von Terrazzofußböden oder sogenannten „Gipsestrichen“ ist deutlich aufwendiger und kostenintensiver als die Verwendung herkömmlicher Zement- und Anhydritfließestriche. Bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit ist jedoch zu bedenken, dass für oberflächenfertige Estriche weitere Beläge oder Beschichtungen entfallen. Zusammenfassend ist in Tabelle 1 eine Übersicht zu den Eigenschaften der zuvor beschriebenen Estrichsysteme dargestellt.

Tab. 1: Übersicht zu den charakteristischen Eigenschaften der beschriebenen Estriche

	Zementestrich	Anhydritfließ-estrich	Terrazzo	Gipsestrich
Ausgangsstoffe	Gesteinskörnung, Zement	Gesteinskörnung, Calciumsulfatbinder	Gesteinskörnung, Zement/ Kalk	Gesteinskörnung, Calciumsulfatbindemittel
Konsistenz	erdfeucht bis plastisch, pumpfähig	fließfähig, pumpfähig, selbstnivellierend	erdfeucht	plastisch
Oberflächenbearbeitung	entfällt	kurzes Anschleifen für weitere Beläge	maschinell nass schleifen	maschinell trocken schleifen
Oberflächenbeschichtung/ Beläge	erforderlich	erforderlich	nicht erforderlich	nicht erforderlich
Maschinentechnik	Zwangsmischer Druckluftförderer Flügelglätter	Durchlaufmischer Schneckenförderer	Zwangsmischer Flügelglätter Schleifmaschine	Zwangsmischer Schleifmaschine
Einbau	maschinell und manuell	maschinell	manuell	manuell

Produkt- und Technologieentwicklung von oberflächenfertigen calciumsulfatgebundenen Dekorfußbodensystemen

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde die Produkt- und Technologieentwicklung eines flexibel einsetzbaren calciumsulfatgebundenen Estrichsystems für oberflächenfertige monolithische Fußböden analysiert. Diese Estrichsysteme basieren auf neu entwickelten Mörtelformulierungen (Bindemittel, Gesteinskörnungen, Zusätze). Das Forschungsprojekt wurde in Kooperation der Denkmalpflege Mühlhausen Huschenbeth GmbH & Co. KG und der Materialforschungs- und Prüfanstalt an der Bauhaus- Universität Weimar (MFPA Weimar) im Zeitraum von 2009- 2012 bearbeitet.

Die Dekorfußbodensysteme basieren auf den Technologien der bestehenden Estrichsysteme wie Terrazzo oder „Gipsestrich“. Zusätzlich wurden die Vorteile des schnellen, kostengünstigen und selbstnivellierenden Einbaus von Anhydritfließestrich sowie der positiven Produkteigenschaften von Zementestrich in Bezug auf seine Entmischungs- und Sedimentationsstabilität berücksichtigt.
Durch die Möglichkeit von großflächigen Einbaubereichen beschränkt sich die Anwendung von oberflächenfertigen calciumsulfatgebundenen Estrichsystemen nicht mehr ausschließlich auf den Denkmalpflege- und Restaurierungsbereich, sondern kann auch im modernen Architekturbau eingesetzt werden. Diese Estrichsysteme sollen hauptsächlich im öffentlichen Raum (z.B. repräsentative Eingangshallen, musealer Bereich) Anwendung finden. Weiterhin ist auch der Einsatz im Wohnungs- und Gewerbebau möglich. Calciumsulfatgebundene Dekorfußbodensysteme sind energieeffizient, ökologisch, weisen hervorragende Brandschutzeigenschaften auf und sorgen für ein gesundes behagliches Raumklima.

Oberflächenfertige calciumsulfatgebundene Dekorfußbodensysteme, basierend auf Calciumsulfatbindemittel, Gesteinskörnungen und Zusätzen, sollen nachfolgende Anforderungen an Frisch- und Festmörteleigenschaften (siehe Tabelle 2) erfüllen.

Tab. 2: Zielanforderungen an die Frisch- und Festmörteleigenschaften

Frischmörteleigenschaften	**Festmörteleigenschaften**
ausreichende Sedimentationsstabilität	ausreichende Druck- und Biegezugfestigkeit
fließfähiger und weitestgehend selbstnivellierender Einbau	gute Schleif- und angepasste Abrieb-festigkeit (Werte < 12 cm³ / 50 cm²)
keine Entmischungsneigung	homogene Oberflächenstruktur mit „terrazzoähnlicher“ Optik, Herstellung anspruchsvoller Oberflächengestaltung (Farbe, Struktur)
pumpfähige und maschinengängige Mörtelsysteme	
homogene Einfärbung der Mörtelsysteme	Anpassung der Oberflächenversiegelung
optimiertes Quell- und Schwindverhalten (Werte ≤ 0,5 mm/m)	großflächige, fugenlose Flächenausbildung
ausreichende Verarbeitungszeiten (Versteifungsbeginn > 30 min)	lange Lebensdauer, einfache Pflege

In der nachfolgenden schematischen Darstellung (Abbildung 4) wird die technologische Abfolge der Herstellung der Dekorfußbodensysteme von den Ausgangsstoffen bis zur Oberflächenbehandlung der fertig eingebauten Estriche erläutert.
Die Ausgangsstoffe Gesteinskörnungen (1, 1a), Zusatzmittel (2), Pigmente (3) und Bindemittel (4) werden in einem Mischprozess trocken vorgemischt und in entsprechende Abpackungen z.B. als Sack- oder Siloware auf die Baustelle transportiert (5, 5a). Für die Frischmörtelherstellung (6) ist ein intensives Mischen der einzelnen Bestandteile erforderlich, um eine gleichmäßige Oberflächenstruktur des Endproduktes zu gewährleisten. Danach erfolgt in Kombination mit einem Schneckenförderer und Schlauchsystemen der Transport des Frischmörtels zur Einbaustelle (7, 7a). Der Einbau des Estrichs wird weitestgehend selbstnivellierend in fließfähiger bis weicher Konsistenz ausgeführt (8, 8a).
Nach dem Trocknen des Estrichs wird im Trockenschleifverfahren die Gesteinskörnung freigelegt und somit die Festlegung der Oberflächenstruktur erzielt. Abschließend erfolgt das Reinigen und oberflächenfertige Wachsen/Versiegeln (9).

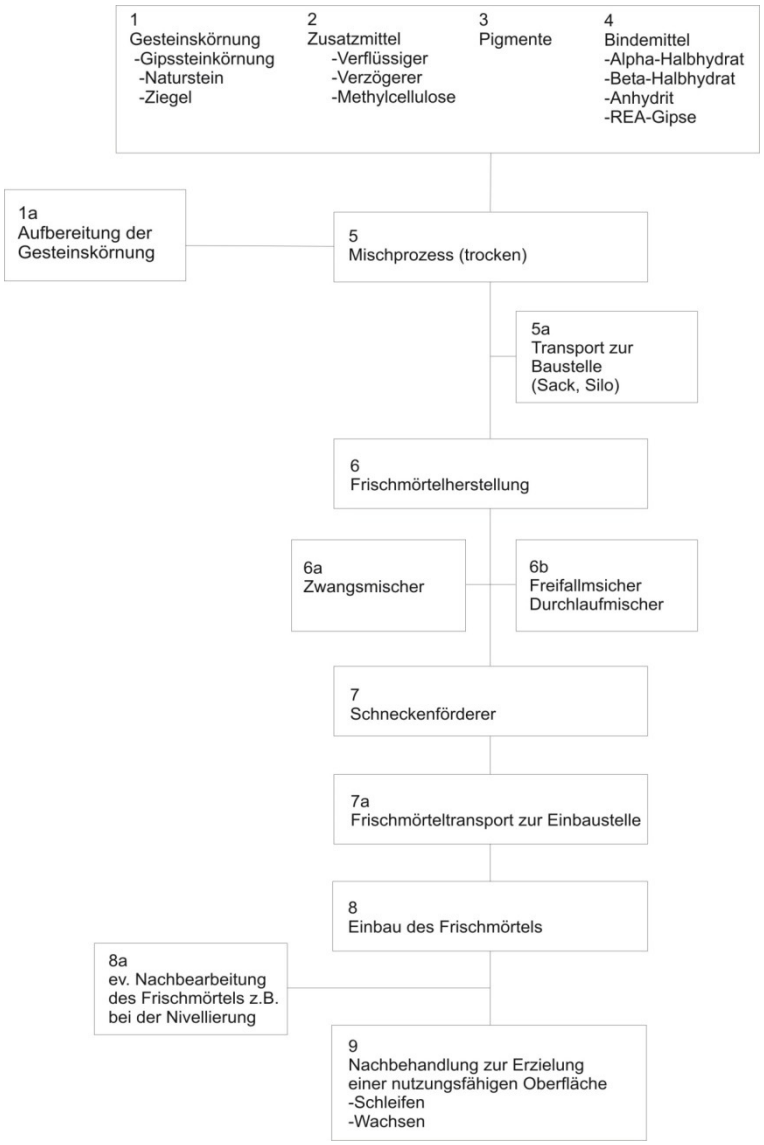


Abb. 4: Schematische Darstellung der technologischen Abfolge

Untersuchungsergebnisse an oberflächenfertigen calciumsulfatgebundenen Dekorfußbodensystemen

Für die Mörtelerprobungen an Dekorfußbodensystemen wurden als Bindemittel ein Calciumsulfatcompound, Kalkstein- und Marmorkörnungen in unterschiedlichen Fraktionen (Größtkorn bis 6,0 mm) sowie Pigmente und eigenschaftsverbessernde Zusatzmittel (Fließmittel, Entschäumer) verwendet. Alle Materialien waren industriell verfügbar. Der Wasser- Bindemittelwert betrug 0,33.
Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zu relevanten Eigenschaften sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Diese sind als Orientierungswerte zu betrachten.

Tab. 3: Materialkennwerte der erprobten Mörtelformulierungen von Dekorfußbodensystemen

Quellen und Schwiden	< 0,3 mm	Anlehnung an DIN EN 13454-2, 11/2007
Rohdichte	2,2 kg/m³	DIN EN 196, 05/2005
Druckfestigkeit	41 N/mm²	DIN EN 196, 05/2005
Biegezugfestigkeit	7 N/mm²	DIN EN 196, 05/2005
dynamischer E-Modul	26 kN/mm²	DIN EN 196, 05/2005
Verschleißwiderstand	Klasse A 15	DIN 52108, 05/2010
Erstarrungsbeginn/ Erstarrungsende	> 1 Stunde < 5 Stunden	DIN EN 480-2, 11/2006
Baustoffklasse	A1 nicht brennbar	

Parallel zu den Laboruntersuchungen waren erste Versuche an Estrichflächen für die Erprobung der Technologien des Misch-, Pump- und Fördervorgangs sowie für den Einbau der Frischmörtel erforderlich. Dazu wurden Versuchsflächen (Abbildung 5) hergestellt, die aus verschiedenen Einzeltestfeldern (Größe jeweils ca. 1,0 x 1,0 m) bestanden. Nach Trocknung der Versuchsflächen wurde die individuelle Anpassung der Schleifmedien an die verwendeten Gesteinskörnungen sowie die Anpassung der abschließenden Oberflächenversiegelung erprobt.
Im Verlauf der Erprobungen konnten die Mörtelformulierungen unter Berücksichtigung der technischen Parameter, der gewünschten optischen Ansprüche und der geforderten Oberflächenbeschaffenheit weiter optimiert werden. Darüber hinaus wurden verschiedene Mörtelpumpen sowie Förder- und Schleiftechniken getestet.
Nach umfangreichen Laborversuchen in Kombination mit der praktischen Erprobung an den Einzeltestfeldern erfolgte abschließend die Applikation auf größeren Versuchsflächen (bis ca. 6,0 m x 6,0 m). Es wurden 4 verschiedene Mörtelrezepturen ausgewählt. Diese unterschieden sich hinsichtlich Farbe (Pigmentzugabe) und Art der Gesteinskörnungen, sodass verschiedene optisch ansprechende Flächen entstanden.
In einem neu geschaffenen Versammlungs- und Multifunktionsraum (Abbildung 6) der Denkmalpflege Mühlhausen Huschenbeth GmbH & Co. KG mit einer Fläche von ca. 120 m² wurden 4 unterschiedliche Musterflächen angelegt.

Die eingebauten Dekorfußbodensysteme bestehen aus:

- Compound auf Basis von Calciumsulfatbindemitteln
- natürlichen Gesteinskörnungen (Marmorkörnung, Kalksteinkörnung)
- Zusätzen (Pigmente, Fließmittel, Entschäumer)

Nach dem Trockenschleifen mittels Fußbodenschleifenmaschinen wurden die Oberflächen mit Polyurethanharz versiegelt.

Abb. 5: Pump- und Förderversuche an Einzeltestfeldern von ca. 1,0 * 1,0 m

Abb. 6: Applikation von 4 ausgewählten Rezepturen in Multifunktionsraum

Literatur

/1/ Kulke H.: Gips, seine Entstehung, Ausbildung und Vorkommen. Historische Gips(Mörtel)-Verwendungsprovinzen besonders in Mitteleuropa.- In: Hoernes Martin, Hoch- und spätmittelalterlicher Stuck, Schneller und Steiner Verlag, Bamberg (2000), S. 32- 37

/2/ Wihr R.: Restaurierung von Steindenkmälern, Callway Verlag, München. (1986), S. 16- 24, S. 103

/3/ Steinbrecher M.: Historische Gipsmörtel in Mitteldeutschland. – In: Fraunhofer IRB Verlag (2006), S. 94- 95

/4/ Heusiger von Waldegg E.: Der Gipsbrenner, Gipsgießer und Gipsbaumeister. (1867), S.236-243

/5/ Huschenbeth P.: Untersuchungen an Ausgangsstoffen für Mauer-, Verfug- und Putzmörteln aus Gips für den Außenbereich sowie für Gipsestriche. Bachelorarbeit an der Bauhaus-Universität Weimar (2007)

/6/ Huschenbeth M.: Erhaltung historischer Gipsestriche- Untersuchungen zur Herstellung von Materialien zur Ergänzung und Rekonstruktion. Diplomarbeit in der Studienrichtung Konservierung und Restaurierung von Objekten aus Stein an der Fachhochschule Potsdam (2008)

/7/ Huschenbeth P.: Untersuchungen zum Fließ- und Sedimentationsverhalten calciumsulfatgebundener Mörtelformulierungen. Diplomarbeit an der Bauhaus- Universität Weimar (2009)

Verfassser

Dipl.-Ing. Peter Huschenbeth
Denkmalpflege Mühlhausen
Huschenbeth GmbH & Co. KG
Thomas-Müntzer-Straße 15
D- 99974 Mühlhausen

Dipl. Rest. (FH) Markus Huschenbeth
Denkmalpflege Mühlhausen
Huschenbeth GmbH & Co. KG
Thomas-Müntzer-Straße 15
D- 99974 Mühlhausen

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
MFPA Weimar
Fachgebiet Baustoffe
Coudraystraße 9
D- 99423 Weimar

Angela Eckart

Zur Sanierung sulfathaltiger Bauwerke

1 Sulfathaltige Rohstoffe in Thüringen

In Thüringen wurden und werden teilweise noch sulfatische Gesteine (Anhydrite und Gipse aus dem Perm (Zechstein, 258 – 251 Mill. Jahre) und dem Trias (Buntsandstein, 251 – 243 Mill. Jahre, Muschelkalk, 243 – 235 Mill. Jahre und Keuper, 235 – 200 Mill. Jahre) in folgenden Horizonten abgebaut: unteres und oberes Werrasulfat, Sangerhäuser Sulfat, Leinesulfat, Rötgips, Muschelkalkgips, Grundgips und Heldburggips [1-3]. Diese Gesteine wurden in geringem Umfang als Werkstein genutzt. Angaben zu Vorkommen, Eigenschaften und Beständigkeit von sulfatischen Gesteinen des Thüringer Beckens veröffentlichte Haasengier 2007 [4]. Große Mengen dieser Gesteine wurden als Mörtelrohstoffe genutzt. Besonders im Harz- und Kyffhäuserumland, in großen Teilen des Thüringer Beckens und am Südrand des Thüringer Waldes wurden sulfathaltige Mörtel und Gesteine als regionales Baumaterial genutzt. Ende des 19. Jh. mit Verbreitung des Portlandzements wurde die Verwendung sulfathaltiger Materialien zurückgedrängt. Zum Ausgang des 20. Jh. war viel handwerkliches Wissen zur Bauweise mit diesen Materialien verlorengegangen und es traten die ersten gravierenden Schäden durch unsachgemäße Sanierungen auf. Auf den Erfurter Bautag 2008 wurde bereits darüber berichtet [5, 6].

Abb. 1: Gipssteine aus einer Abraumhalde des Jagdbergtunnels bei Jena

Abb. 2: „Teufel“ im mittelalterlichen Gipsmörtel der Pilse in Erfurt

Abb. 3: Gips- und Anhydritstein in der Stadtmauer Sömmerda

Abb. 4: Beständiger Gipsmörtel im ungeschützten Bereich der Schlossruine Gehren

2 Sulfathaltiges Mauerwerk

Während einer Sanierung verdienen Bauwerke, die in sulfathaltigen Böden errichtet wurden (Gips- und Anhydritgestein, aber auch pyrithaltiges Gestein) [5-8] und historische Gebäude, die aus Kalk-, Sand-, Gipsgesteinen mit Gipsmörtel beziehungsweise gipshaltigen Mörtel errichtet wurden, besondere Beachtung. Eine Besonderheit des Gipsmörtels ist der Festigkeitsverlust infolge Wasserzufuhr. Die Festigkeit sulfatischer Mörtel kann bis unter 40 % der Ausgangsfestigkeit sinken (s. Abb. 5), so dass allein dieser Einflussfaktor ganz entscheidend auf die weiteren Vorgänge im Mauerwerk wirkt. Twelmeier geht in [9, 10] intensiv auf die Verformungseigenschaften und die damit verbundenen Dauerhaftigkeitsprobleme des Gipsmörtels ein.

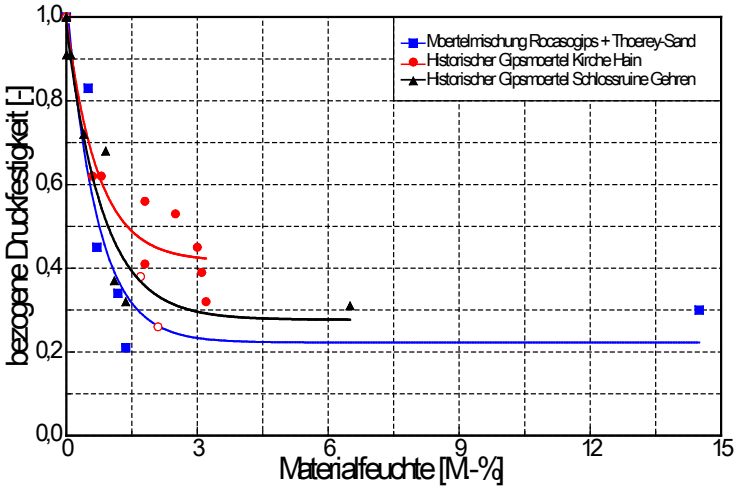


Abb. 5:
Feuchtabhängigkeit historischer Gipsmörtel aus der Schlossruine in Gehren und der Kirche in Hain sowie einer Gips-Sand-Mischung aus [11]

Bei der Instandsetzung von derartigem Mauerwerk wurde und wird der hohe Sulfatanteil häufig völlig ignoriert oder zumindest seine Auswirkung im Grenzflächenbereich zu anderen Bindemitteln stark unterschätzt. So kamen häufig ungeeignete Injektionsmörtel zur Anwendung. Diese führten im Mauerwerk nach wenigen Jahren zu erneuten Schäden durch Treib- und Entfestigungsreaktionen an den instand gesetzten Gebäuden. Derartige Schäden sind oft so extrem, dass ein Abriss bzw. Teilabriss der

Gebäude nicht zu umgehen ist. Beispiele hierfür sind das Schloss Wiehe und der Kirchturm von Eilenstedt. Die wirtschaftlichen, ideellen und kunsthistorischen Schäden sind infolge dessen sehr hoch.

Abb. 6: Zerstörtes Mauerwerksgefüge des Kirchturms der Kirche in Eilenstedt

Grundlagenarbeiten beziehen sich meist auf die Treibmineralbildung im Beton. Im inhomogenen historischen Mauerwerk, oft Bruchsteinmauerwerk, laufen die Prozesse unter deutlich anderen Bedingungen ab. Im sulfathaltigen Mauerwerk bzw. reinem Gipsmauerwerk sind immer ausreichend Sulfationen für eine Schadreaktion mit potentiellen Partnern vorhanden. Diese Gefahr ist schon sehr lange bekannt [12-14], wurde aber viele Jahre unterbewertet. Carbonationen für eine Thaumasitbildung können z.B. durch ungeeignetes Injektionsmaterial ins Mauerwerk gelangen. Beispiele hierfür sind Fertigmörtel mit einem Anteil Kalksteinmehl (Zumahlstoff, Füller). Aber auch bei einigen CEM II-Arten kann ein hoher Anteil Kalksteinmehl enthalten sein. Ferner können alle Normzemente bis zu 5 M.-% Nebenbestandteile enthalten, unter denen sich meist Kalksteinmehl befindet. Im historischen Mauerwerk oft auftretende Temperaturen unter 10°C begünstigen die Reaktion [15, 16] deutlich. Voraussetzung ist ausreichende Feuchtigkeit im Mauerwerk.

3 Schadensreaktionen

Die theoretischen Grundlagen zur Ettringit- und Thaumasitbildung sind inzwischen hinreichend bekannt und vielfach veröffentlicht [17-32]. Insbesondere Ghorab [23], Metha [24], Taylor [33] und Scrivener [25, 34], Glasser [35-38], Damidot [38], Collepardi [22, 39], Odler [40] und die Thaumasite Expert Group [41] veröffentlichten Grundlagen zur Bildung von Monosulfat, Ettringit bzw. Thaumasit. Am F. A.-Fingerinstitut Weimar trugen Stark [42], Ludwig [43] Bollmann [44], Nobst [16, 45], Bellmann [15, 46-50] und Mulenga [51] zur Aufklärung der Bildungsbedingungen beider Schadminerale bei. Mineralogische Untersuchungen zum Aufbau von Ettringit und zum Einbau von Fremdionen in Ettringit sind vor allem von Pöllmann [52], Neubauer und Götz-Neunhoeffer [53] bekannt.

3.1 Ettringitbildung

Ettringit ($CaO•Al_2O_3•3CaSO_4•32H_2O$) bildet sich im Frühstadium der Portlandzementhydratation und ist nur so lange stabil wie ausreichend Sulfat (aus Abbinderegler und Klinker) zur Verfügung steht. Er besitzt eine trigonale Kristallstruktur und besitzt in der Regel eine nadelförmige Morphologie. Da das Sulfatangebot im Zementstein für eine vollständige Ettringitbildung niemals ausreicht werden anschließend sulfatärmere Phasen gebildet (Monosulfat, C_4AH_{13}, C_2AH_8, C_3AH_6). Diese liegen in der Bindemittelmatrix vor und können bei Sulfatzufuhr erneut Ettringit bilden. Die damit verbundene Volumenexpansion bewirkt eine Zerstörung des Gefüges, so ist z. B. die Reaktion

$3CaO•Al_2O_3•6H_2O + 20H_2O + 3(CaSO_4•2H_2O) \rightarrow 3CaO•Al_2O_3•3CaSO_4•32H_2O$

mit einer Volumenexpansion um das 4,8fache verbunden. Dies führt zur Bildung von Mikrorissen, in die dann verstärkt Sulfationen eindringen können, wodurch die Schadreaktion beschleunigt wird. Aufgrund seines sehr hohen C_3A-Anteils ist Weißzement für diese Reaktionen besonders prädestiniert und darf dementsprechend nie in Verbindung mit Gips gebracht werden. Eine Ergänzung von Gipsstuck mit Weißzement ist folglich grundsätzlich auszuschließen!

Auch C_3A-arme und „C_3A-freie“ Zemente besitzen mit der Klinkerphase $C_2(A,F)$ immer noch ein Reaktionspotential. Das in der Ferritphase des Zementklinkers (C_2A,F) vorhandene Aluminat steht auch für die Ettringitbildung zur Verfügung [54]. Selbst das aluminatfreie C_2F als Endglied der Mischungsreihe „C_2A“ …C_2F ist in der Lage einen eisenhaltigen „Ettringit“ zu bilden.

Für die Umwandlung der primär gebildeten Calciumaluminathydrate und Calciumaluminatsulfathydrate in sekundär gebildetes Trisulfat mit schädigenden Folgen werden je nach Bildungsbedingungen verschiedene Fachtermini im Bereich der Betondauerhaftigkeit genutzt [44]. Im WTA-Merkblatt „Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden“ [7] wird die sekundäre Bildung von Ettringit infolge der Zufuhr von Calciumaluminat und Wasser in ein gipshaltiges Mauerwerk als „Nachträgliche Ettringitbildung“ definiert.

Die stärksten Schädigungen im sulfathaltigen Mauerwerk traten immer in Verbindung mit dünnflüssigen zementhaltigen Injektionen, welche mit hohem Druck in dieses Mauerwerk gepresst wurden, auf.

Dabei wurde dem sulfathaltigen Mauerwerk mit dem Calciumaluminat aus dem hydratisierten Zement ein Reaktionspartner und mit dem Wasser aus dem Injektionsmörtel sowohl ein Reaktionspartner *als auch* ein Transportmittel für Sulfationen bereitgestellt.

Den meisten Einflussgrößen wird heute in Betonnormung und Betonbaupraxis Rechnung getragen [1, 36]. Insbesondere die temperaturabhängige „Sekundäre Ettringitbildung“ (SEB) ist heute gut charakterisiert und wird bei Beachtung der relevanten Richtlinien vermieden [N1–N4].

Durch die starke Volumenzunahme bei der Bildung von Ettringit im sulfathaltigen Mauerwerk kommt es zu Gefügeschädigungen in den Mauerwerkskomponenten. Dies zeigt sich oft zuerst durch Rissbildungen und Abplatzungen. Läuft die Reaktion ungehindert weiter ab, kann die vollständige Zerstörung eines Mauerwerkverbandes die Folge sein. Beispiele hierfür sind Teileinstürze der Runneburg in Weißensee [12, 55-58].

3.2 Thaumasitbildung

Thaumasit $(Ca_6[Si(OH)_6]_2(CO_3)_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O)$ kann sich im Gegensatz zu Ettringit auch ohne aluminathaltige Zementphasen bilden. Neben C-S-H-Phasen, welche in den Hydratationsprodukten von Bindemitteln mit hydraulischen Anteilen immer vorhanden sind, benötigt die Thaumasitbildung Carbonat- und Sulfationen in wässriger Lösung. Die Thaumasitbildung bewirkt die Zersetzung der festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen aus den hydraulischen Bindemittelkomponenten und somit eine Entfestigung des Mörtelgefüges:

$3CaO•2SiO_2•3H_2O + 24H_2O + 2CaSO_4•2H_2O + 2CaCO_3 \rightarrow$

$$2(CaSiO_3 \bullet CaSO_4 \bullet CaCO_3) \bullet 15H_2O + Ca(OH)_2$$

Neben C-S-H-Phasen, welche in den Hydratationsprodukten von Bindemitteln mit hydraulischen Anteilen immer vorhanden sind, benötigt die Thaumasitbildung Carbonat- und Sulfationen in wässriger Lösung. Sulfationen sind im sulfathaltigen Mauerwerk bei entsprechender Feuchte immer vorhanden. Carbonationen können z.B. durch ungeeignetes Injektionsmaterial ins Mauerwerk gelangen. Beispiele hierfür sind Fertigmörtel mit einem Anteil Kalksteinmehl (Zumahlstoff, Füller). Aber auch bei einigen CEM II-Arten kann ein hoher Anteil Kalksteinmehl enthalten sein. Ferner können alle Normzemente bis zu 5M.-% Nebenbestandteile enthalten, unter denen sich oft Kalksteinmehl befindet. Bei Anwesenheit von Sulfat, reaktionsfähigem SiO_2 oder C-S-H-Phasen aus dem Zementstein und reaktionsfähigem $CaCO_3$ (Kalksteinmehl) ist eine Thaumasitbildung immer möglich. Aluminat ist bei der Thaumasitbildung kein Reaktionspartner, wirkt aber katalytisch. Die Abhängigkeit der Thaumasitbildung vom Al_2O_3-Gehalt bei tiefen Temperaturen erfolgt bei Portlandzementen, Portlandhüttenzementen und Hochofenzementen linear [16]. Ein CEM III ist daher für den Einsatz im sulfathaltigen Mauerwerk [12, 56] nicht geeignet.

Eine Thaumasitbildung ist nur durch eine konsequente Vermeidung von reaktiven $CaCO_3$- Komponenten in der Mischung zu unterbinden. Im sulfathaltigen Mauerwerk ist die Thaumasitbildung durch die Verwendung von HS-Zement (RS-Zement) mit einem $C_3A < 3\%$ nicht auszuschließen, sondern wird lediglich verzögert (das gilt auch für Hochofenzement).

Thaumasit bildet sich bevorzugt bei Temperaturen zwischen 0 °C und 15 °C und hohem Feuchtigkeitsangebot. Bellmann [33] berechnete die Möglichkeiten der Thaumasitbildung aus thermodynamischer Sicht. Nach Bensted [11] werden für den äußeren Sulfatangriff zwei Bildungswege beschrieben:

1. *Direkter Weg*

Thaumasit bildet sich aus Sulfat (Gips, Halbhydrat, Anhydrit oder andere lösliche Sulfatverbindungen), Carbonat (reaktive carbonatische Zuschlag- und/oder Zumahlstoffe), Silicat (Calciumsilicathydrate, unreagierte silicatische Ausgangsstoffe) und Wasser. In der Literatur überwiegt die Meinung, daß Thaumasit auf diesem Weg nur bei Anwesenheit von Aluminat gebildet wird, auch wenn dies nur sehr geringe Mengen sind [16, 17]. Diese Bedingung wird in der Regel bei allen Zementen, selbst bei C_3A-freien, erfüllt, da Aluminat in $C_2(A,F)$ und in geringen Anteilen in die Calciumsilicatphasen eingebaut wird.

$$Ca_3Si_2O_7 \bullet 3H_2O + 2CaSO_4 \bullet 2H_2O + 2CaCO_3 + 24H_2O \rightarrow Ca_6[Si(OH)_6]_2 \bullet (CO_3)_2 \bullet (SO_4)_2 \bullet 24\ H_2O + Ca(OH)_2$$

2. *Indirekter Weg (Woodfordit-Weg)*

Im Gegensatz zum direkten Weg reagieren hier Sulfationen mit Ettringit, Silicat und Carbonat in Gegenwart von Calciumionen und Wasser. Dabei entsteht ein siliciumhaltiges Ettringit (Woodfordit) bzw. ein Glied der Mischkristallreihe mit den Endliedern Ettringit und Thaumasit. Die Silicate werden dabei ebenfalls den Calciumsilicathydraten entzogen:

$$Ca_6[Al_xFe_{(1-x)}(OH)_6]_2 \bullet (SO_4)_3 \bullet 26H_2O + 26H_2O + Ca_3Si_2O_7 \bullet 3H_2O + 2CaCO_3 + 4H_2O \rightarrow$$

$Ca_6[Si(OH)_6]_2 \bullet (CO_3)_2 \bullet (SO_4)_3 \bullet 24H_2O + 2CaSO_4 \bullet 2H_2O + 2xAl(OH)_3 \bullet 2(1\text{-}x)Fe(OH)_3 + 4Ca(OH)_2$

Der indirekte Weg über Woodfordit führt schneller zu Thaumasit als der direkte Weg. Praktisch laufen beide Reaktionen in technischen zementären Systemen unabhängig voneinander ab.

Das derzeit wohl bekannteste Beispiel für eine fehlgeschlagene Sanierung mit Thaumasitbildung in der Folge ist das Schloss Wiehe [58-62].

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf eine schädigende Ettringit- und Thaumasitbildung

Einfluss auf eine schädigende Ettringitbildung haben:	***Einfluss auf eine schädigende Thaumasitbildung haben:***
- Zusammensetzung des Zements (C_3A- und $C_2(A,F)$-Gehalt, Zumahlstoff, Fremdionen) - Art- und Menge des Sulfats (Zement, Zuschlag, Umgebung) - W/Z-Zementwert - Vorschädigungen des Gefüges (Mikrorisse) - Temperatur - pH-Wert der Porenlösung bzw. Zusammensetzung der Porenlösung	- Zusammensetzung des Zements (Zumahlstoff) - Art- und Menge des Sulfats (Zement, Zuschlag, Umgebung) - Gehalt an reaktivem Carbonat (Zementnebenbestandteil, Zumahlstoff, Gesteinskörnung) - W/Z-Zementwert - Vorschädigungen des Gefüges (Mikrorisse) - Temperatur - pH-Wert bzw. Zusammensetzung der Porenlösung

4 Sanierungen des sulfathaltigen Mauerwerks

In den 1920 und 30er Jahren leitete Rüth die Sanierung mehrerer deutscher Sakralbauten, welche sulfathaltige Mörtel enthielten (St. Johanniskirche in Ellrich, Dom zu Nordhausen, St. Jakobikirche und St. Katharienkirche in Hamburg, Dom zu Lübeck, St. Marienkirche in Lübeck) [13, 14, 63-66]. Rüth war sich aufgrund umfangreicher Voruntersuchungen der Problematik bewusst und veranlasste sowohl konstruktive als auch materialtechnische Besonderheiten während der Sanierung. Für die Anwendung in statisch hochbeanspruchten Bauteilen und bei Injektionen kam ein Portlandzement (Dyckerhoff-Doppel) mit Zusatz von amorphen SiO_2 (Sika Ib) zum Einsatz, in anderen Bereichen wurde mit einem Erzzement (Hemmoor) gearbeitet. Diese Sanierungen sind als sehr erfolgreich zu bezeichnen. Die angewendeten Materialien führen sowohl auf physikalischem Weg (Verdichtung des Gefüges) als auch auf chemischen Weg (Puzzolanzusatz, Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses durch die Sika-Zugabe) zu einem erhöhten Sulfatwiderstand.

Sanierungen im Außenbereich von sulfathaltigen Objekten mit Luftkalk sind in der Regel nicht mit Problemen verbunden. Gelegentlich werden Injektionen mit Luftkalk vorgeschlagen um Verträglichkeitsproblemen vorzubeugen. In diesem Fall ist der zur Erhärtung zwingend notwendige zutritt von Luft-CO_2 nicht gewährleistet – das Material wird im Inneren eines Mauerwerks nicht fest.

Wurde in der Vergangenheit an einem Bauwerk ein gipshaltiges Mauerwerk nachgewiesen, so erfolgte in der Regel eine Ausschreibung für ein Instandsetzungskonzept auf der Basis eines HS-Zementes (SR-Zementes). Die Normung für HS-Zemente schrieb bei einem CEM I einen C_3A-Gehalt von $\leq$ 3M.-% und einen Al_2O_3-Gehalt von $\leq$ 5M.-% vor. Bei einem CEM III/B war lediglich ein Hüttensandgehalt von $\geq$ 66M.-% gefordert. Dieses Bindemittel erwies sich für viele Sanierungsfälle als nicht geeignet. Seit 2011 sind in der DIN-EN 197-1 sieben neue Produktbezeichnungen für Normalzemente mit hohem Sulfatwiderstand festgelegt. Unter ihnen Befindet sich auch ein CEM I-SR 0 mit einem C_3A-Gehalt des Klinkers von 0 M.-%. Erfahrungen bezüglich der Dauerhaftigkeit von Mörteln aus diesem Bindemittel im sulfathaltigen Mauerwerk liegen dem Autor noch nicht vor. Eine Mitwirkung des Aluminats aus der $C_2(A,F)$-Phase kann auch hier nicht ausgeschlossen werden. Die Normung für die Anwendung der Zemente mit hohem Sulfatwiderstand bezieht sich auf einen äußeren Sulfatangriff. Im sulfathaltigen Mauerwerk dagegen muss von einem inneren Sulfatangriff – also von einem sehr hohen Sulfatgehalt mit vielen Kontaktflächen ausgegangen werden, so dass hier eine Prävention weit über die Normvorschriften hinaus angebracht ist.

1986 wurde in Aachen von Ludwig und Mehr [67, 68] ein Material auf der Basis von Portlandzementklinker, Hüttensand und Puzzolanen entwickelt, welches von einem Marktführer der Mörtelindustrie nun seit 20 Jahren angewendet wird. Die Wirkungsweise beruht auf einem Austausch von Zementklinker durch ein Puzzolan (Trass, Hüttensand oder Si-Stoff) wodurch sich ein abgesenktes Ca/Si-Verhältnis in den C-S-H-Phasen einstellt, welches den pH-Wert im Mörtel senkt.

Ab Anfang der 1990er Jahre wurde am F. A. Fingerinstitut ein Injektionsschaummörtelsystem erarbeitet [69-76]. 1997 stellte Stürmer [57] ein Injektionsschaummörtelsystem vor, welches auf der Basis eines sulfatbeständigen Bindemittels und einem hohen Porenraum für auskristallisierende Salze basierte. Dabei zeigt die Zugabe eines Schaums vielfältige Vorteile. Der damit hergestellte Bindemittelstein weist eine reduzierte Rohdichte und Festigkeit auf und ist dadurch mit dem Altmauerwerk kompatibel. Durch die Poren wird der Kapillartransport von Wasser reduziert und eventuell entstehende Treibminerale können schadlos in den Poren kristallisieren. Derartige Schaummörtel wurden vielfach erfolgreich eingesetzt.

Seit der 90er Jahren des 20. Jahrhunderts gab es verschiedene Entwicklungen im Bereich der optimierten Bindemittel auf Sulfatbasis (α-Halbhydrat, β-Halbhydrat, Anhydrit, Gipsstein, optimierte Mörtel aus industriell verfügbaren Ausgangsstoffen). Hier sind insbesondere die Arbeiten von Tesch/Middenorf, Kothe, Mielke/Keitz, Kulke/ Binnewies, Steinbrecher, Zier/Huschenbeth und dem ZMK von Bedeutung [77-91]. Die Grenzen für den Einsatz optimierter sulfathaltiger Mörtel sind durch Feuchte und/oder Salzbelastung gegeben. Desweiteren ist bei der Anwendung dieser Mörtel kein Korrosionsschutz des Bewehrungsstahls gegeben.

2008 wurde im WTA-Merkblatt 2-11-07 [7, 92] erstmals einer breiten Öffentlichkeit die Gefahr einer unsachgemäßen Sanierung von gipshaltigem Mauerwerk mit anschließender Treibmineralschädigung vorgestellt. Eine befriedigende Antwort, wie mit entsprechendem Mauerwerk umgegangen werden muss, konnte auch hier nicht gegeben werden, da viele Vorgänge im unregelmäßigen Mauerwerk noch nicht bekannt sind. Es wird die Empfehlung gegeben, die Instandsetzungsarbeiten an sulfathaltigem Mauer-

werk nicht mit hydraulischen Materialien vorzunehmen, stattdessen sollen optimierte Gipsmörtel [78, 79, 81, 84, 87, 88, 91] zur Anwendung kommen.

2010 wurde innerhalb eines DFG-Forschungsvorhabens von Bellmann an der Bauhaus-Universität Weimar ein hydraulisches Bindemittel erarbeitet, welches sowohl mit hydraulischen als auch mit sulfatischen Materialien verträglich ist. Dieses Bindemittel besteht aus Hüttensand und einem Anreger. Das im Hüttensand enthaltene Aluminium wird in eine AFm-Struktur eingebunden, es kommt nicht zur Ettringitbildung. Parallel stellt sich ein niedriger pH-Wert in der Porenlösung ein, wodurch die Dauerhaftigkeit des Materials deutlich erhöht wird [93].

Aus der Literatur [15, 44, 67] ist bekannt, dass die Zugabe von silicatischen Puzzolanen auf physikalischem Wege (Verdichtung des Gefüges) den Sulfatwiderstand erhöht. Physikalische und chemische Effekte in der überlagern sich in der Regel. Die Ettringit bzw. Gipskristallisation wird durch den zusätzlichen Verbrauch von Calcium unterbunden und die Entstehung calciumarmer C-S-H-Phasen behindert die Thaumasitbildung. Derzeit laufen mehrere Forschungsprojekte mit dem Ziel das Calcium/Silicium-Verhältnis im Zementstein zu senken und so ein dauerhaftes Sanierungssystem für sulfathaltiges Mauerwerk zur Verfügung zu stellen.

5 Literatur

1. IFS, I.f.S.e.V., *Thüringer Denkmalgesteine*. IFS-Bericht 24, ed. I.f.S.e.V. IFS. 2006, Mainz: IFS.
2. Schulze, E.-D., et al., *Die Geologie der Bausteine Thüringens*, ed. Wissdorn-Verlag. 2006, Jena.
3. Seidel, G., *Geologie von Thüringen*. 2003, Stuttgart: E. Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung.
4. Haaßengier, C., *Vorkommen und Eigenschaften der Sulfate des Thüringer Beckens sowie ihre Beständigkeit als Werkstein*. 2007, Bauhaus-Universität Weimar; Fakulät Bauingenieurwesen: Weimar.
5. Eckart, A., H. Dreuse, and C. Nehring, *Nachuntersuchungen von Zementmörtelinjektionen im gipshaltigen Mauerwerk*. WTA-Schriftenreihe. Vol. 30. 2008, Mainz: WTA-Schriftenreihe. 38-45.
6. Eckart, A., C. Nehring, and H. Romstedt, *Kurzer Abriss zu Schadensmechanismen im gipshaltigen Mauerwerk*. WTA-Schriftenreihe. Vol. 30. 2008, Mainz: WTA-Schriftenreihe. 45-58.
7. WTA-Arbeitsgruppe, *Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden, Merkblatt 2-11*. 2008, Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V.
8. Zier, H.-W., *Nachweis von Ursachen für Schäden im Mauerwerk mit gipshaltigen Mörteln nach Sanierungen mit hydraulischen Bindemitteln.* WTA-Schriftenreihe, 2008. **30**: p. 59-84.
9. Twelmeier, H., *Dauerhaftigkeitsprognose der Verfugung von gipshaltigem historischem Mauerwerk*. 2011, TU Braunschweig: Braunschweig.
10. Twelmeier, H. and H. Budelmann, *Gipsmörtel und gipsverträgliche Mörtel im Praxistest in Lüneburg. In: , Mainz, S.* IFS Bericht 2010: Instandsetzung gipshaltigen Mauerwerks - Neuses aus Forschung und Praxis. Institut für Steinkonservierung E.V.: p. 105-116.
11. Nehring, C.G., Harald; Wigger, Heinrich; Eckart, Angela; Hebig, Jan; Reeb, Simone; Romstedt, Hendrik, *AIF-Abschlussbericht zum FH3-Vorhaben:*

Untersuchung und Reduzierung der Treibmineralschäden an gipshaltigen Baudenkmalen. 2010, AIF: Erfurt, Darmstadt, Oldenburg.
12. Henning, O. and K.-G. Winkler, *Probleme bei der Rekonstruktion und Reparatur von gipshaltigem Mauerwerk.* Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1989. **35**: p. 194-196.
13. Rüth, G., *Schäden, Schutz- und Sicherungsmaßnahmen bei Bauwerken mit Gipsmörtel.* Der Bautenschutz, 1932. **Heft1**(3.Jg.): p. 1 - 9.
14. Rüth, G., *Schäden, Schutz- und Sicherungsmaßnahmen bei Bauwerken mit Gipsmörtel.* Der Bautenschutz, 1932. **Heft 3**(3.Jg.): p. 25 - 36.
15. Bellmann, F., *Zur Bildung des Minerals Thaumasit beim Sulfatangriff auf Beton*. 2005, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenierwesen, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde: Weimar. p. 97.
16. Nobst, P. and J. Stark. *Grundlagenuntersuchungen zur Thaumasitbildung in Zementsteinpasten*. in *Ibausil*. 2003. Weimar: Finger-Institut für Baustoffkunde Weimar.
17. Breitenbücher, R., et al., eds. *Sulfatangriff auf Beton*. Sachstandsbericht Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, ed. D.A.f. Stahlbeton. 2006, Beuth Verlag: Berlin, Wien, Zürich.
18. Köhler, S., D. Heinz, and L. Urbonas, *Effect of ettringite on thaumasite formation.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(4): p. 697-706.
19. Siebert, J., *Betonkorrosion infolge kombinierten Säure-Sulfat-Angriffs bei Oxidation von Eisensulfiden im Baugrund*. 2009, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften: Bochum.
20. Heinz, D. and L. Urbonas, *About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars--effect of heat treatment at 95 °C and storage at 5 °C.* Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(8): p. 961-967.
21. Stark, J. and B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2001, Weimar: Birkhäuser Verlag Basel.
22. Collepardi, M., *A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete.* Cement and Concrete Composites, 2003. **25**: p. 401-407.
23. Ghorab, H.Y., *Thermische und chemische Stabilität der Calciumaluminatsulfathydrate*. 1979, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen: Aachen.
24. Metha, P.K., *Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete - Another Look.* Cement and Concrete Research, 1983. **13**: p. 401-406.
25. Taylor, H.F.W., C. Famy, and K.L. Scrivener, *Delayed ettringite formation.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(5): p. 683-693.
26. Bensted, J., *Thaumasite - background and nature in deterioration of cements, mortars and concrete.* Cement and Concrete Composites, 1999. **21**: p. 117-121.
27. Bensted, J., *Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes.* Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(8): p. 873-877.
28. Gao, X.M., Baoguo; Yang, Yingzi; Su, Anshuang, *Sulfate Attack of Cement-Based Material with Limestone Filler Exposed to Different Environments.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2008. **17(4)**(Springer): p. 543-549.
29. Lothenbach, B., et al., *Influence of limestone on the hydration of Portland cements.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(6): p. 848-860.
30. Pipilikaki, P., et al., *The effect of temperature on thaumasite formation.* Cement and Concrete Composites, 2008. **30**(10): p. 964-969.

31. Schmidt, T., et al., *Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements.* Cement and Concrete Research, 2009. **39**(12): p. 1111-1121.
32. Schmidt, T.L., Barbara; Romer, Michael; Scrivener, Karen; Rentsch, Daniel; Figi, Renato, *A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation.* Cement and Concrete Research, 2008. **38(3)**(Elsevier Ltd): p. 337-349.
33. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. 1997, Lonon Telford Publ.
34. Scrivener, K.L. and A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 651-665.
35. Glasser, F.P., *The role of sulfate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation.* Cement and Concrete Composites, 1996. **18**(3): p. 187-193.
36. Glasser, F.P., A. Kindness, and S.A. Stronach, *Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide.* Cement and Concrete Research, 1999. **29**(6): p. 861-866.
37. Glasser, F.P., J. Marchand, and E. Samson, *Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(2): p. 226-246.
38. Damidot, D. and F.P. Glasser, *Investigation of the CaO-Al2O3-SiO2-H2O system at 25 °C by thermodynamic calculations.* Cement and Concrete Research, 1995. **25**(1): p. 22-28.
39. Collepardi, M., *Thaumasite formation and detioration in historic buildings.* Cement and Concrete Composites, 1999. **21**: p. 147-154.
40. Odler, I. and J. Colán-Subauste, *Investigations on cement expansion associated with ettringite formation.* Cement and Concrete Research, 1999. **29**(5): p. 731-735.
41. Group, T.E., *The thaumasite form of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construktion*. 1999: London.
42. Stark, J., et al., *Sulfatangriff auf Beton*. Schriftenreihe des F. A. Fingerinstitut für Baustoffkunde, ed. F.A.F.f. Baustoffkunde. 2010, Weimar.
43. Ludwig, H.-M. and J. Stark, *Umwandlung von Hydratphasen bei tiefen Temperaturen.* Zement Kalk Gips, 1993. **2**(46): p. 90-94.
44. Bollmann, K., *Ettringitbildung in nichtwärmebehandelten Betonen*. 2000, Bauhaus Universität Weimar: Weimar.
45. Nobst, P. and J. Stark, *Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation.* Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(8): p. 899-906.
46. Bellmann, F., *On the formation of thaumasite CaSiO3·CaSO4·CaCO3·15H2O: Part III.* Advances in Cement Research, 2007. **19**(4): p. 139-146.
47. Bellmann, F., *On the formation of thaumasite.* Advances in Cement Research, 2004. **16**(3): p. 89-94.
48. Bellmann, F. and J. Bensted, *Discussion: On the formation of thaumasite CaSiO3·CaSO4·CaCO3·15H2O: Part II.* Advances in Cement Research, 2006. **18**(3): p. 129-134.
49. Bellmann, F. and J. Stark. *Ein Beitrag zum Chemismus der Thaumasitbildung*. in *Ibausil*. 2003. Weimar: Finger-Institut für Baustoffkunde Weimar.
50. Bellmann, F., W. Erfurt, and J. Stark, *Gefährdungspotential der betonschädigenden Thaumasitildung*, ed. F.A.F.-I.f.B.a.d.B.-U. Weimar. 2010, Weimar.

51. Mulenga, D.M., *Zum Sulfatangriff auf Beton und Mörtel einschließlich der Thaumasitbildung*. 2002, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Finger-Institut für Baustoffkunde: Weimar.
52. Pöllmann, H. *The both sides of Ettringites (AFt) - a mineral with different properties*. in *32nd international Conference on Cement Microscopy 2010*. 2010. New Orleans, Louisiana, USA: International Cement Microscopy Association.
53. Götz-Neunhoeffer, F. and J. Neubauer, *Refined ettringite structure for quantification of hydration in cementpastes*, in *12th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2007, ICCC: Montreal.
54. Neubauer, J., F. Bernhardt, and F. Götz-Neunhoeffer. *Auswirkung von Calciumsulfaten auf das Hydratationsverhalten derFerratphase*. in *1. Weimarer Gipstagung*. 2011. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde.
55. Eckart, A., *Besonderheiten in Thüringen - gipshaltiges Mauerwerk.* Quadratmeter, Zeitschrift der Fachhochschule Erfurt, 2004.
56. Henning, O. and K.G. Winkler, *Gipshaltige Mörtel und Gipsrohsteine- Schäden bei falschem Reparaturmaterial.* Das Bauzentrum, 1991: p. 26-29.
57. Stürmer, S., *Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerks unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze*. 1997, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenierwesen, Finger-Institut für Baustoffkunde: Weimar. p. 237.
58. Eckart, A.N., Christel, *"Nachuntersuchung von konstruktiven Sicherungsmaßnahmen mit zementhaltigen Injektionsmaterialien an gipshaltigen Mauerwerksbauten in Thüringen“*. 2004, Fachhochschule Erfurt, Institut für Steinkonservierung Mainz.
59. Mielke, I., *Sanierungsfall Schloss Wiehe / Thüringen Thaumasit auch ein Problem in der Denkmalpflege.* Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, 2003: p. 23-28.
60. Bennert, W., *Den Abriss vermeiden.* Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, 2003. **5**: p. 14-21.
61. Schubert, T., *Untersuchungen zum Umgang mit dem Verpressschaden am Schloss Wiehe*. 2004, Bauhaus Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde: Weimar.
62. Dreuse, H. and C. Nehring, *"Nachuntersuchungen von konstruktiven Sicherungsmaßnahmen mit zementhaltigen Injektionsmaterialien an gipshaltigen Mauerwerksbauten in Thüringen"*. 2005, Fachhochschule Erfurt: Erfurt. p. 1-70.
63. Rüth, G., *Sicherungsmaßnahmen bei alten norddeutschen Kirchenbauten aus Backsteinmauerwerk mit Gipsmörtel.* Der Bautenschutz, 1933. **9**: p. 97-106.
64. Rüth, G., *Sicherungsarbeiten an gefährdeten alten Bauwerken.* Zentralblatt der Bauverwaltung 1929. **16**: p. 249 - 254.
65. Rüth, G., *Die Wiederherstellungsarbeiten am Dom in Nordhausen.* "Der Bautenschutz - Zeitschrift für Versuche und Erfahrungen auf dem Gebiet der Schutzmaßnahmen und der Baukontrolle", 1931. **2/3**: p. 76 - 83.
66. Rüth, G., *Sicherungsmaßnahmen bei alten norddeutschen Kirchenbauten aus Backsteinmauerwerk mit Gipsmörtel.* Der Bautenschutz, 1933. **8**: p. 90-95.
67. Mehr, S., *Entwicklung von sulfatbeständigen Mörteln auf Zement-Hüttensand-Puzzolan-Basis*. 1986, Rheinisch-Westfälische technische Hochschule Aachen, fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowischenschaften: Aachen. p. 135.
68. Ludwig, U., S. Mehr, and D. Moldan, *Causes of Damages to Historical Buildings and Proposals for a Conception of Mortars for Restoration Work; Ursachen von*

Schäden an historischen Bauwerken und Vrschläge für eine Konzeption von Mörteln für Sanierungsarbeiten. BMT. Baumaschine + Bautechnik, 1984. **31**(10).
69. Stark, J. and I. Mielke, *Innovationspreis Heidelberger Zement* 1991.
70. Stark, J. and I. Mielke, *Injektionsschaummörtel.* Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1993. **39**(3): p. 163-168.
71. Stark, J. and I. Mielke, *Injektionsschaumörtel in der Mauerwerkssanierung.* Bauwerkserhaltung Sonderausgabe Oktober 1994, 1994.
72. Stark, J., *Injektionsschaummörtel*, in *"Mörtel in der Denkmalpflege" BMFT-Workshop*. 1993: Künzell 27./28.4.1993.
73. Mielke, I.S., Sylvia; Stark, Jochen, *Hohlraumverfüllung mit Injektionsschaummörtelmauerwerksinjektion.* Bausanierung, 1994: p. 71-76.
74. Mielke, I. and J. Stark, *Praktische Erfahrungen beim Einsatz des Injektionsschaumörtels.* Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1995. **41**(6/7): p. 111-118.
75. Mielke, I., J. Stark, and S. Stürmer. *Sulfatbeständige Injektionsmörtel*. in *13. Ibausil*. 1997. Weimar.
76. Stark, J. and I. Mielke, *Injektionsschaummörtel*. Mauerwerkskalender 2008. 2008: Verlag Ernst Sohn Berlin. 269 - 279.
77. Arens, P., *Untersuchung und Entwicklung von Gipsmörteln für den Außenbereich unter besonderer Berücksichtigung der Wasserresistenz*. 2002.
78. Kulke, H. and W. Binnewies, *Gipsbrennen nach historischer Art für Restaurierungszwecke - der Gipsofen bei Osterode am Harz und seine Produkte.* DenkMal!, 1998. **5**: p. 75-78.
79. Keitz, R., *Erst geliebt, dann gefürchtet.* B+B, 2002: p. 3 Seiten.
80. Tesch, V., C. Vellmer, and B. Middendorf, *Gefügeoptimierte Gipsmörtel für den Einsatz in der Denkmalpflege*.
81. Kulke, H., et al., *Gips, ein beeutender historischer Baustoff, nach alter Art neu gebrannt.* Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 2003: p. 61-66.
82. Steinbrecher, M., *Historischer Gipsmörtel in Mitteldeutschland*. 2006: Frauenhofer IRB Verlag.
83. Weichmann, J., *Historische Gipsmörtel in Deutschland: Mineralogische, chemische und physikalische Eigenschaften Ableitung der Brennprozesse und Rezepturen Wechselwirkungen mit Werksteinen*. 1997, Technische Universität Claustal, Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät. p. 221.
84. Visser, H., *Optimierung und Erprobung dauerhafter Gipsmörtel für die Instandsetzung umweltgeschädigter historischer Bauwerke - Abschlussbericht*, in -. 2005. p. -.
85. Visser, H., *Neue Mörtel für historische, mit Gips errichtete Bauwerke.* Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 2003: p. 66-68.
86. Middendorf, B., *Charakterisierung historischer Mörtel aus Ziegelmauerwerk und Entwicklung von wasserresistenten Fugenmörteln auf Gipsbasis*. 1994, Universität Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8: Siegen. p. 195.
87. Tesch, V., *Gefügeoptimierte Instandsetzungsmörtel auf Calciumsulfat-Basis für die Anwendung im Außenbereich*. 2006, Universität Kassel, FB Bauingenierwesen, Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens: Kassel.
88. Steinbrecher, M., *Gipsestrich und -mörtel: Alte Techniken wiederbeleben-verlohrenes Wissen erschwert Instandsetzung.* Bausubstanz, 1992. **10**(8): p. S. 59 - 61.
89. Steinbrecher, M., *Historische Gipsmörtel und Gipsestriche.* Denkmalpflege in Sachsen-Anhalt, 1994 (2): p. S. 127 - 133.

90. Kothe, H.-U. *Erfahrungen beim Einsatz industriell von hergestellten Gipsmörteln zur Sanierung historischer Bauwerke*. in *1. Weimarer Gipstagung*. 2011. Weimar.
91. Srocke, G. *Die Traditionelle Hochbandgipstechnologie in der Wiederbelebung und Anwendung*. in *1. Weimarer Gipstagung*. 2011. Weimar.
92. Autorenkollektiv, *Gipsmörtel im historischen Mauerwerk und an Fassaden.* WTA-Schriftenreihe, 2008. **30**.
93. Bellmann, F. and J. Stark, *Activation of blast furnace slag by a new method.* Cement and Concrete Research, 2009. **39**(8): p. 644-650.

N1 DAfStb 09/1989: „Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton“

N2 DIN EN 13369:09/2004: „Allgemeine Regeln für Betonfertigteile“

N3 DIN EN 13230-1:10/2009: „Bahnanwendungen – Oberbau“; Gleis- und Weichenschwellen aus Beton, Teil 1: Allgemeine Anforderungen

N4 Anwendung der Normenreihe DIN EN 13 230 mit den zugehörigen Anwendungsregeln und Ergänzungen der DB AG: DBS 918 143:03/2010: Gleis- und Weichenschwellen aus Beton für Schotteroberbau (Scho) und Feste Fahrbahn (FF)

Verfasser:

Angela Eckart

Bauhaus-Universität Weimar, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde

Zier, H.-W., Dreuse, H.

Auswirkungen von Treibmineralbildungen an Proben aus gipshaltigen Mörteln und Zementleimen sowie Konsequenzen für Sanierungsmaßnahmen am Mauerwerk

In einigen Regionen Deutschlands ist Gips als natürlicher Rohstoff vorhanden. In Thüringen und auch anderen Regionen Deutschlands erfolgte die Anwendung als Mörtel bei kurzen Transportwegen nahezu flächendeckend. Aus Gips wurden Mauermörtel, Putze, Verfugungen, Stuck und konstruktiv anwendbare Formteile sowie Fußböden hergestellt. Die Anwendung blieb nicht auf den Innenbereich beschränkt.
Mit der Entwicklung der Zemente im 19. Jahrhundert und dem Aufbau leistungsfähigerer Transportnetze erfolgte ein Rückgang der Anwendungen. In der Folge gingen Kenntnisse über Anwendungsgrenzen verloren und es kam zu Schäden.
Schäden an Bauwerken, die durch Treibmineralbildungen bedingt sind, waren zum Beispiel Anlass für die Bildung einer WTA-Arbeitsgruppe. Diese erarbeitete ein Merkblatt [1] mit Hinweisen zum Umgang mit gipshaltigem Mauerwerk und verfasste ergänzend eine Informationsschrift [2].
Basierend auf Fragen, die sich während der Erarbeitung des WTA-Merkblattes ergaben, wurden in der MFPA Weimar Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Mischungen aus Zementleimen und Gipssteinkörnungen bzw. Körnungen aus gipshaltigen Mörteln durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von Langzeitveränderungen auf deren Basis Anwendungsgrenzen definiert werden können.
Die bisherigen Ergebnisse [3; 4; 5] zeigten, dass sich Veränderungen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen, der Lagerungsdauer, der Feinheit der Komponenten und vom Gipsgehalt ergeben.

Untersuchungen an Proben aus Zementleim und Gipssteinkörnung

Im WTA-Merkblatt 2-11-07 [1] wird verwiesen, dass Schäden durch die Anwendung von „Portland- und Kompositzementen“ und auch durch „Zemente mit hohem Sulfatwiderstand“ im Kontakt zu gipshaltigen Baustoffen auftreten können.
Zur Überprüfung dieser Aussagen wurden Modelluntersuchungen an Probekörpern, die aus Zementleimen und Gipssteinkörnungen bzw. Körnungen aus gebrochenen gipshaltigen Modellmörteln hergestellt worden waren, durchgeführt.

Tabelle 1: Anteile der Klinkerphasen in den Zementen (Rietveld-Analyse) [in M.-%]

Zementart	Kürzel	C_2S	C_3S	C_4AF	C_3A
CEM I 52 N (Weißzement)	CIW	12,0	73,1	0,8	7,8
CEM I 32,5 R	CI	13,9	58,9	8,3	10,2
CEM I 42,5 R-HS	CIHS	9,0	71,6	10,7	1,6
CEM II B-P 32,5 N	CII	8,8	37,0	3,0	5,9
CEM III B 32,5 N-LH/HS/NA	CIII	2,0	12,8	1,5	2,9
CEM IV B-P 32,5 N	CIV	6,1	31,6	3,9	3,1

Tabelle 2: Angaben zu weiteren Bestandteilen in den Zementen [in M.-%]

Kürzel	Na_2O-Äquivalent	weitere Bestandteile	Gehalt	Summe Klinker
CIW	0,11	-	-	93,7
CI	0,55	Kalksteinmehl	ca. 5	91,3
CIHS	0,61	Kalksteinmehl	ca. 5	92,9
CII	1,64	bayrischer Trass	34	54,7
CIII	0,57	Hüttensand	72	19,2
CIV	2,61	rheinischer Trass	32	44,7
HAZ	1,00	Hüttensand Portlandzement Anhydrit	ca. 85 5 10	

Mit der Auswahl wurde ein Spektrum von Zementen, die für allgemeine Sanierungsmaßnahmen üblich sind, erfasst. Der Weißzement ist als „Indikator“ für schnell eintretende Veränderungen zusätzlich ausgewählt worden.
Bei Voruntersuchungen wurden die Randbedingungen für die Probenlagerungen eingegrenzt. An ständig trocken gelagerten Proben traten keine Schäden auf. Langzeitig wirkende Feuchteeinwirkungen – auch wechselnd mit Austrocknung – spielten für die Treibmineralbildungen die entscheidende Rolle [3].
Für die Erfassung von Unterschieden im Verhalten der unterschiedlichen Zementleime (W/Z-Wert 0,42) wurden Mörtelprismen (siehe Tabelle 3) hergestellt und die Längenänderungen bei Lagerung > 95 % relativer Luftfeuchte und 20°C untersucht.

Tabelle 3: Bestandteile der Probekörper aus Zementleim und Gipssteinkörnung

Anteile bezogen auf die Ausgangsstoffe	60 M.-%	40 M.-%
Bezeichnung	Zement / Kürzel	Gipssteinkörnung
CI-GKg	CI	grob / 0 – 8 mm
CIHS-GKf	CIHS	fein / 0 – 2 mm
CIW-GKf	CIW	fein / 0 – 2 mm
CIW-GKg	CIW	grob / 0 – 8 mm
CII-GKf	CII	fein / 0 – 2 mm
CIII-GKf	CIII	fein / 0 – 2 mm
CIV-GKf	CIV	fein / 0 – 2 mm
HAZ-GKf	HAZ	fein / 0 – 2 mm
CIHSHAZ	CEM I HS	HAZ

In der folgenden Abbildung 1 wurden Teilergebnisse für eine Messdauer bis etwa 4 Jahre zusammengestellt.
Beim Erreichen einer Längenänderung von etwa 25 mm/m mussten die Messungen abgebrochen werden. Die betroffenen Prismen (CIW-GKf nach 90 Tagen, CIW-GKg nach 380 Tagen, CIV-GKf nach 590 Tagen, CI-GKg nach 970 Tagen und CII-GKf nach 1064 Tagen) wiesen dann starke Risse auf und passten nicht mehr in die Messvorrichtung.

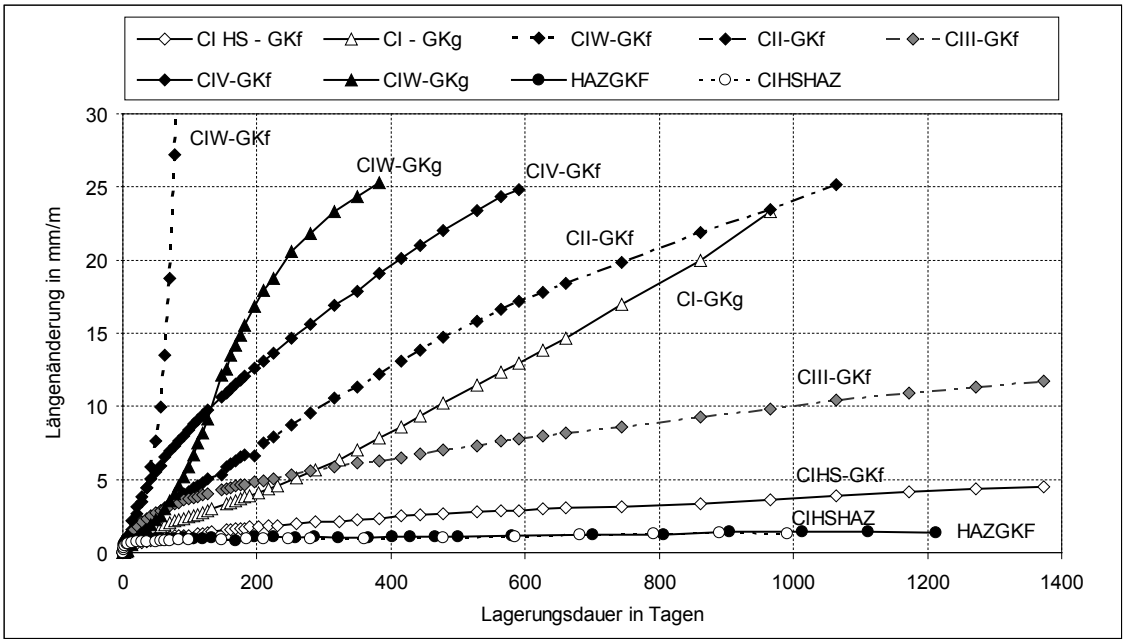


Abb. 1: Längenänderungen von Prismen aus Zementleim und Gipssteinkörnung [aus 4]

Sehr flach verliefen die Kurven der Proben CIHSHAZ und HAZGKF. Hier waren die geringsten Längenänderungen feststellbar. Das Erreichen eines Endwertes zeichnete sich aber nicht ab.
Eine größere Längenänderung wurde von den Proben CIHS-GKf erreicht. Auch hier war erkennbar, dass noch kein Endwert (es findet keine signifikante Längenänderung mehr statt) erreicht wurde. Eine ähnliche Tendenz deutete sich auch – bei höheren Werten – für die Probe CIII-GKf an. Für beide Varianten deuten sich auch nach etwa 3,8 Jahren weitere kontinuierliche Anstiege der Kurven an. Mit der Verlängerung der Lagerungsdauer war auch an diesen Prismen mit kritischen Längenänderungen zu rechnen.
Beide Bindemittelarten (CEM I 42,5 R-HS und CEM III B 32,5 N-LH/HS/NA) erfüllten die Kriterien für einen „hohen Sulfatwiderstand“ nach DIN EN 197-1. Hier wurden Ergebnisse von durch die MFPA Weimar durchgeführten Bauzustandsuntersuchungen bestätigt. Diese zeigten, dass nach Injektagen von Bindemittelleimen, die auf diesen Zementen basierten, in Mauerwerk mit gipshaltigen Mörteln Treibmineralschäden nach Zeiträumen von etwa 10 Jahren auftraten.
Die anderen Zementarten führten zu deutlich stärkeren Dehnungen. Erwartungsgemäß waren diese bei den weißzementhaltigen Proben (CIW-GKf und CIW-GKg) am stärksten. Es folgten die Proben mit trasshaltigen Zementen (CII-GKf und CIV-GKf).
Aus den Untersuchungen an den Prismen mit Gipssteinkörnungen ging hervor, dass die im WTA-Merkblatt [1] getroffenen Einschränkungen zur Anwendbarkeit von hydraulischen Bindemitteln bei Kontakt mit gipshaltigen Baustoffen, die aus Praxiserfahrungen abgeleitet wurden, gerechtfertigt sind.
Die Kurvenverläufe für die Proben in Abb. 1 waren nicht immer exponentiell. Es ergaben sich oft nach längeren Lagerungsdauern Veränderungen bei den Anstiegen der Kurven. Diese Veränderungen waren wahrscheinlich auf die Ausbildungen von Bruchzonen in den Prismen nach dem Überschreiten der Zugfestigkeiten im Material infolge von

Treibmineralbildungen zurückzuführen. Über diese Bruchzonen konnte Wasser besser eindringen und damit die Treibmineralbildung beschleunigen.

Zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes wurden häufig Methoden, die über deutlich kürzere Zeiträume die Volumenveränderungen erfassen, eingesetzt [6]. Somit ergab sich Fragen nach Möglichkeiten der Schadensvorhersage und nach Einflussgrößen für die Volumenveränderungen für die hier untersuchten Proben im Rückblick auf die Entwicklung der Längenänderung in den ersten 28 Tagen der Messungen (diese begannen nach einem Tag Verfestigungsdauer).
Bereits über einen Zeitraum von 28 Tagen nach dem Messbeginn deuten sich teils erhebliche Unterschiede zwischen den in den Abbildungen 2 und 3 dargestellten Kurvenverläufen an.

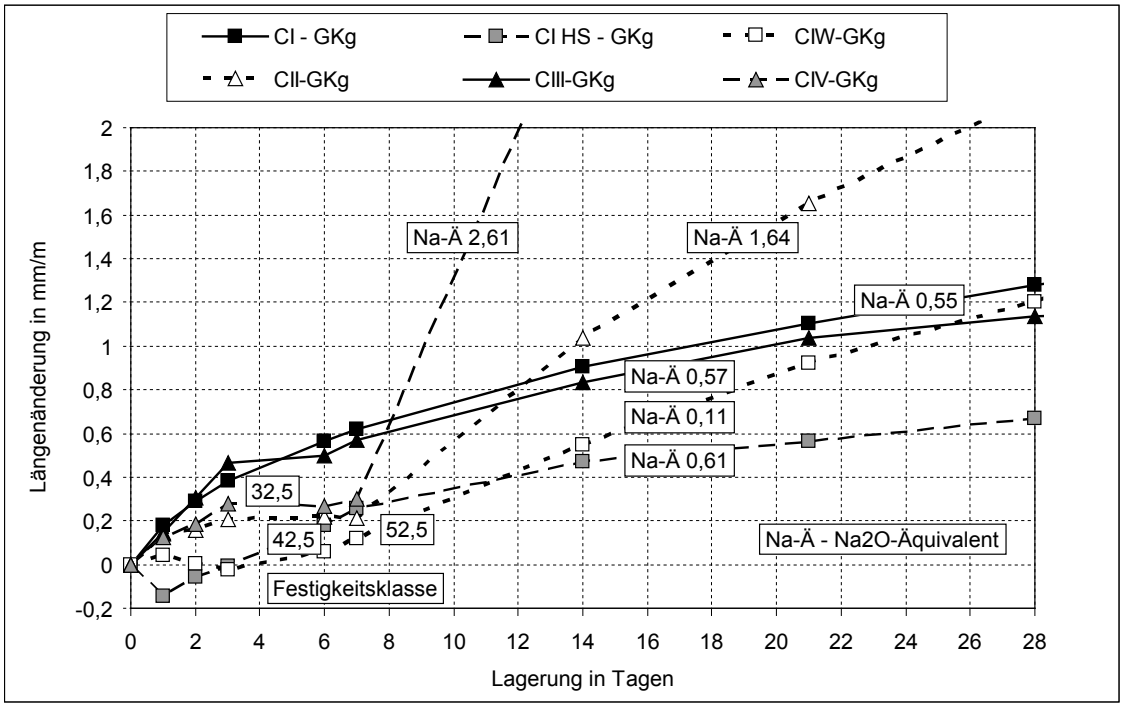


Abb. 2: Längenänderungen von Prismen aus Zementleim und Gipssteinkörnung 0-8 mm

Zunächst fielt auf, dass die Zemente höherer Festigkeitsklassen (42,5; 52,5) im Kontakt zur gröberen Gipssteinkörnung (Abb. 2) bis etwa 7 Tage Messdauer weniger dehnten als die Zemente der geringeren Festigkeitsklasse (32,5). Wahrscheinlich entwickelte sich schneller eine höhere Matrixstabilität und diese behinderte die Dehnung.
Im Kontakt zur feineren Gipssteinkörnung (Abb. 3) war dieser Effekt nach einem kürzeren Zeitraum ebenfalls zu beobachten. Aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche der Gipskörner in der Körnung 0-2 mm und der damit verbundenen größeren Oberflächen liefen die Reaktionen dort schneller ab.
Weiterhin fiel auf, dass nach der beschriebenen frühen Phase (bis 7 Tage) ein deutlicher Einfluss des Na_2O-Äquivalentes (Ausnahme: Weißzement) im Zement auf die Entwicklung der Längenänderung vorlag. Besonders bei den Proben mit trasshaltigen Zementen (CII-GKg und CIV-GKg) im Kontakt zu feinen Gipssteinkörnungen kam es zu

deutlich verstärkten Anstiegen der Kurven der Längenänderungen im Zeitraum zwischen 7 und 28 Tagen.

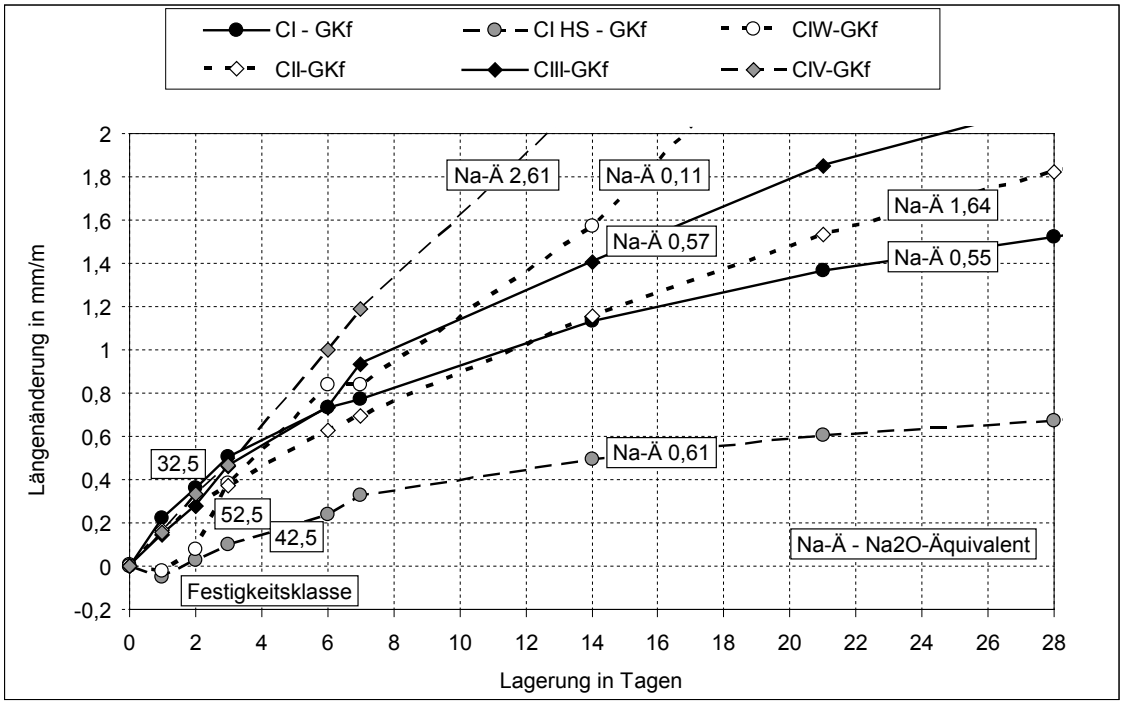


Abb. 3: Längenänderungen von Prismen aus Zementleim und Gipssteinkörnung 0-2 mm

Im Kontakt zu feineren Gipssteinkörnungen kam es (außer bei der Probe CIHS-GKf) im Vergleich zu den Proben mit den gröberen Körnungen zu stärkeren Dehnungen im dargestellten Zeitraum. Als Ursache war die größere spezifische Oberfläche der Körnungen anzunehmen.
In den Prismen CIHS-GKg und CIHS-GKf war der Zement mit dem geringsten C_3A-Gehalt enthalten und diese Proben zeigten bis 28 Tage Messdauer auch die geringsten Dehnungen mit nahezu identischen Verläufen. Bei den anderen Proben ergab sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen C_3A-Gehalt und Längenänderung.

Untersuchungen an Proben aus Zementleim und gipshaltigen Mörteln

Im historischen Gebäudebestand Thüringens konnte bei Bauszustandsuntersuchungen ein breites Spektrum an Gipsanteilen in den Mauermörteln nachgewiesen werden. So fanden sich Mörtel mit Gipsgehalten bis 100 % und auch solche, die neben Gips auch höhere Anteile an Kalk, Sand und Tonmineralen enthielten. In diesen Mörteln variierten die Gipsgehalte etwa zwischen 15 und 50 M.-%. Für Sanierungsmaßnahmen ergab sich die Frage nach kritischen Gipsgehalten in diesen Mörteln bei direktem Kontakt mit hydraulischen Bindemitteln in Verfüll- oder Verpressmörteln. Auf der Basis der in historischen Mörteln vorgefundenen Zusammensetzungen wurden Modellmörtel mit variierenden Gipsanteilen (5 bis 50 M.-%) hergestellt. Weitere Bestandteile waren Kalk, Kaolin und Quarzsand. Diese Mörtel wurden einer definierten Vorlagerung (Verfestigung) unterzogen und anschließend zerkleinert. Aus dem Mörtelbruch und den Zementleimem

wurden Probekörper hergestellt und die Längenänderungen über mehrere Jahre gemessen [5].

Tabelle 4: Angaben zur Kennzeichnung der Proben mit Modellmörtelanteilen (nach [5])

Zementart	Kenn-zeichnung	Gipsgehalt im Modellmörtel	Kenn-zeichnung
CEM I 42,5 R-HS	CIHS	5 M.-%	R5
CEM III B 32,5 N-LH/HS/NA	CIII	10 M.-%	R10
CEM IV B-P 32,5 N	CIV	15 M.-%	R15
HAZ	HAZ	20 M.-%	R20
		30 M.-%	R30
		50 M.-%	R50

Eine detaillierte Zusammenstellung der Kurven für die Längenänderungen bis etwa 4 Jahre Messdauer [5] zeigt, dass die Proben in drei Kategorien eingeteilt werden können:
- Längenänderung < 2 mm/m – Es sind noch keine signifikanten Schäden aufgetreten.
- Längenänderung 2 bis 10 mm/m – Es finden sich Anzeichen für beginnende Schäden.
- Längenänderung > 10 mm/m – Es kommt zu Schädigungen.

Im Ergebnis der Langzeituntersuchungen (siehe Tabelle 5) für die Zeiträume bis 52 Monate wurde festgestellt, dass die Zeitfenster des Auftretens von starken Schäden an den Prismen mit den Zeiträumen, in denen ähnliche Materialien auch zu Schäden an Gebäuden führten, übereinstimmten.

Tabelle 5: Übersicht zu Größenordnungen der Längenänderungen in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung (* Proben strukturell stark geschädigt bzw. völlig zerstört)

Lagerung in Monaten	Längenänderung in mm/m						
	0-2	2-5	5-10	10-15	15-20	20-25	>25
39	*CIHS-HAZ*						
40	*HAZ-GKF* *HAZ-GKG*	CIII R15 HAZ R15 HAZ R20 CIII R20 CIHS R20	CIV R15 CIHS R15			CIV R20	
48	*CIII R5* *CIV R5* *HAZ R5* *CIHS R5*	CIII R10 CIV R10 HAZ R10 CIHS R10 HAZ R30 HAZ R50	CIII R30 CIHS R30 CIHS R50	CIII R50*			CIV R30* CIV R50*
52	*CI-GP* *CIHS-GP*	CIHS-GKg CIII-GKg	CIHS-GKf	CIII-GKf*	CI-GKf*	CI-GKg* CIV-GKg* CIV-GKf* CII-GKg*	CII-GKf* CIW-GKg* CIW-GKf*

Es deutete sich an, dass unter den gewählten Untersuchungsbedingungen ab 10 M.-% Gipsanteil im Modellmörtel mit schadensrelevanten Volumenänderungen zu rechnen ist. Bei 5 M.-% Gipsanteil in den Modelmörteln wurden in den hier betrachteten Zeiträumen noch keine Schäden (Längenänderungen bis 2 mm/m) festgestellt.
Es zeigte sich, dass neben den bereits oben geschilderten Einflüssen auch die Reaktionsdauer und die zur Verfügung stehenden Gipsmengen eine Rolle spielten. Auch hier stellte sich die Frage nach Hinweisen auf die Langzeitentwicklung in einer frühen Phase der Messung (bis 28 Tage Messdauer).

In den nachfolgenden Abbildungen ist eine Auswahl der Untersuchungsergebnisse, die in den ersten 28 Tagen der Messungen erhalten wurden, zusammengestellt.

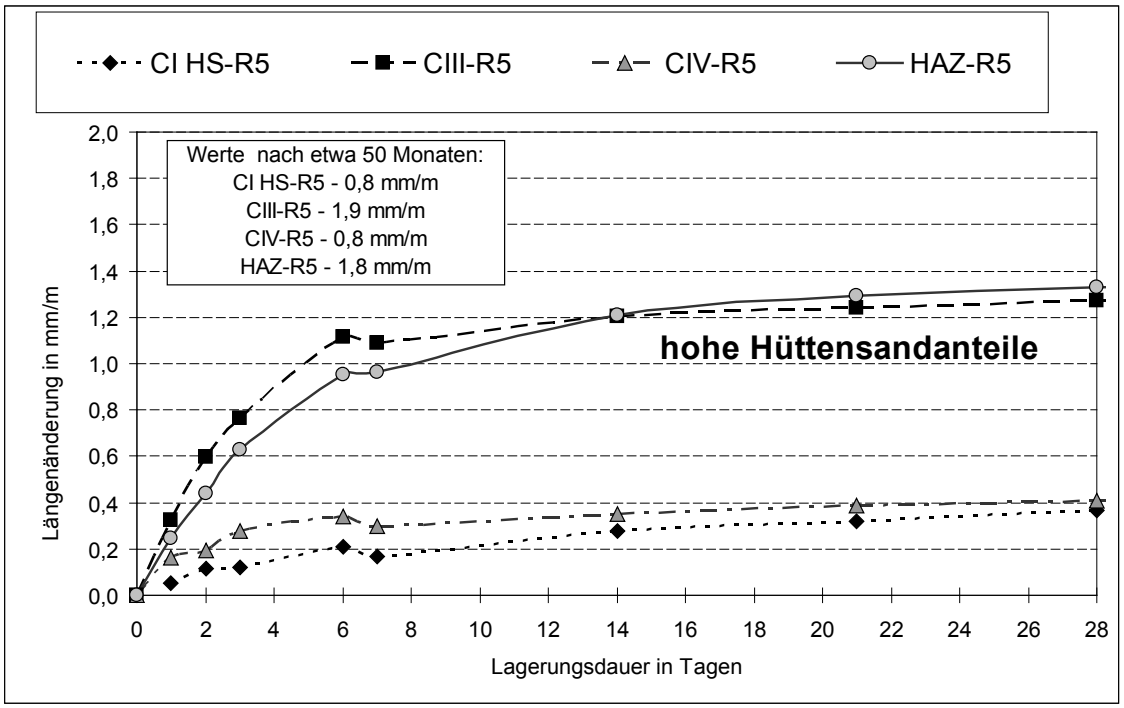


Abb. 4: Längenänderungen – Prismen aus Zementleim und Mörtel mit 5 M.-% Gips

Beim Vergleich der Proben, die Mörtelbruch mit 5 M.-% Gips enthalten, fiel auf, dass sich im Kontakt mit den hüttensandreichen Bindemitteln (CIII-R5 und HAZ-R5) etwa gleiche Kurvenverläufe ergaben. Für die anderen beiden Varianten ergaben sich ebenfalls gleiche Kurvenverläufe. Zu vermuten war hier ein signifikanter Einfluss der hohen Hüttensandanteile. Bei allen vier Varianten kam es zu weiteren Längenänderungen bis etwa 50 Monate Messdauer in der Größenordnung von 0,4 bis 0,6 mm.

Mit der Erhöhung der Gipsanteile in den Modellmörteln auf 10 M.-% (Abb. 5) kam es zu einer deutlicheren Differenzierung zwischen den Proben. Insgesamt nahmen die Längenänderungen im dargestellten Zeitraum zu. Besonders bei den Proben CIV-R10 und CIII-R10 wurden die Kurven steiler. Im Vergleich zu den nach etwa 50 Monaten ermittelten Werten war davon auszugehen, dass die beiden zuletzt genannten Kombinationen zu frühen Zeiten stärker dehnten. Vermutlich wurde der enthaltene Gips als Reaktionspartner bei diesen Varianten schneller in Treibminerale umgesetzt.

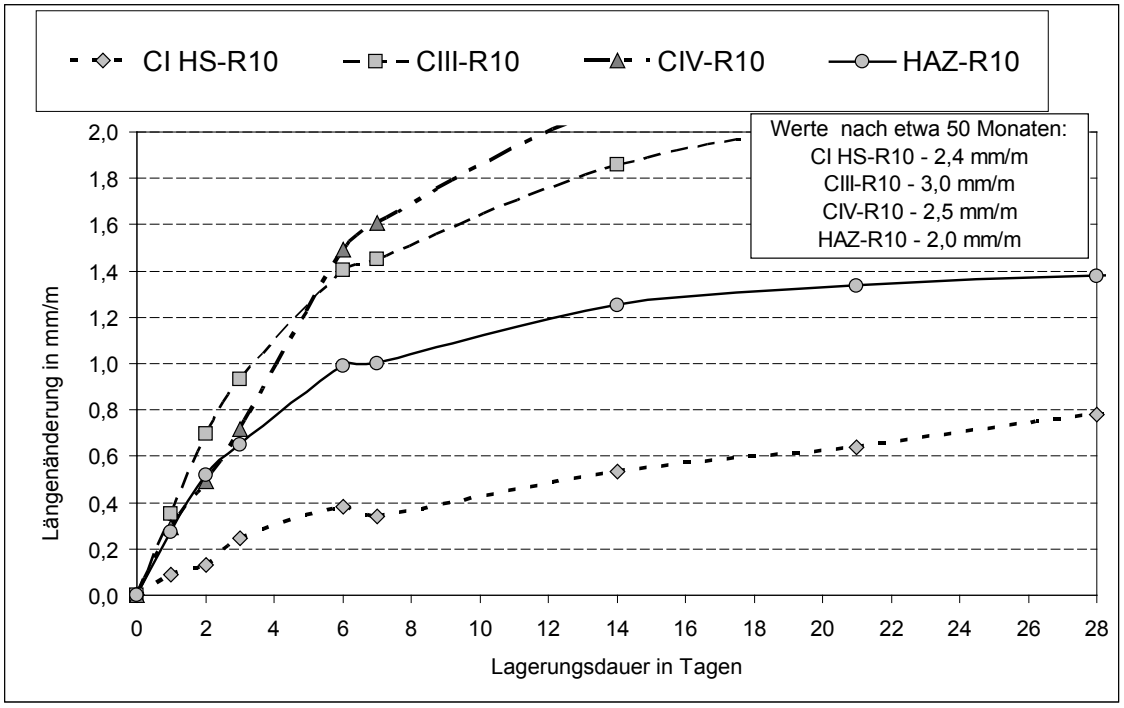


Abb. 5: Längenänderungen – Prismen aus Zementleim und Mörtel mit 10 M.-% Gips

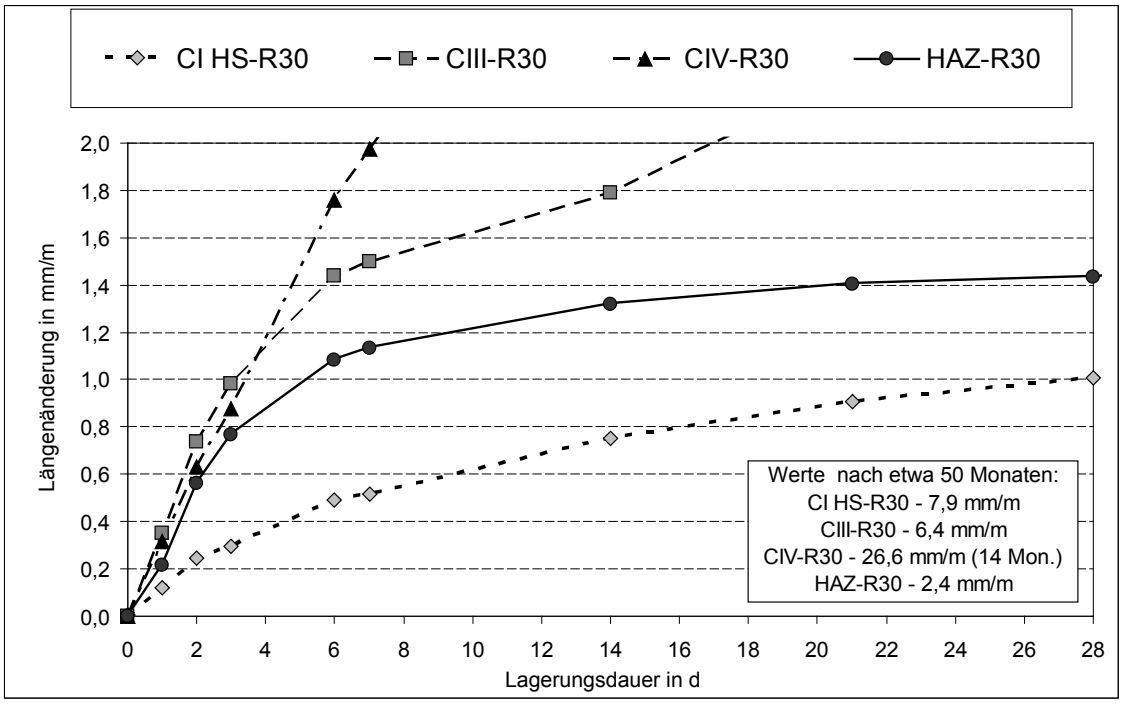


Abb. 6: Längenänderungen – Prismen aus Zementleim und Mörtel mit 30 M.-% Gips

Mit weiterer Erhöhung der Gipsanteile in den Modellmörteln auf 30 M.-% (Abb. 6), ergaben sich über eine Messdauer von 28 Tagen auf den ersten Blick prinzipiell ähnliche Kurvenverläufe wie bei den vorher diskutierten Varianten mit 10 M.-% Gipsanteil in den Modellmörteln.

Für die Proben HAZ-R10 und HAZ-R30 war diese Aussage auch zutreffend. Für diese Proben ergaben sich auch nach 50 Monaten Messdauer untereinander vergleichbare Ergebnisse.
Ein stärkerer Anstieg der Kurven war beim Vergleich der Kurven der Proben CIHS-R10 und CIHS-R30 festzustellen. Hier ergab sich nach 50 Monaten Messdauer eine erhebliche Zunahme der Dehnungen. Die über 28 Tage erfolgten Messungen waren damit keine Garantie für geringe Dehnung nach sehr langer Messdauer. Die Messungen zeigten eine stetige langsame Zunahme der Dehnung. Es war davon auszugehen, dass diese bis zur restlosen Umsetzung eines der Reaktionspartner abläuft.
Der extrem starke Anstieg der Kurve für die Proben CIV-R30 in den ersten 28 Tagen Messdauer lieferte bereits einen Hinweis auf zu erwartende spätere starke Zerstörungen. Die Messungen an diesen Prismen mussten bereits nach 14 Monaten eingestellt werden.
Für die Proben CIII-R30 ergab sich zunächst ein ähnlich steiler Anstieg. Dieser änderte sich aber nach 6 bis 7 Tagen Messdauer. Möglicherweise sind derartige Veränderungen erste Hinweise auf langsamer ablaufende Reaktionen.

Tabelle 6: Zusammenstellung ausgewählter Daten zur Längenänderung (in mm/m) der Proben aus den Abb. 5 und 6 (Gipsanteil im Modellmörtel)

Gips	5 M.-%		10 M.-%		30 M.-%	
Messdauer	28 d	50 Mon.	28 d	50 Mon.	28 d	50 Mon.
Zementart						
CIHS	0,4	0,8	0,8	2,4	1,0	7,9
CIII	1,3	1,9	> 2 (21 d)	3,0	> 2 (18 d)	6,4
CIV	0,4	0,8	> 2 (12 d)	2,5	> 2 (6 d)	> 25
HAZ	1,3	1,8	1,4	2,0	1,4	2,4

Es wurde angenommen, dass 2 mm/m Dehnung noch nicht zu starken Schäden führen. Nach den bisherigen Lagerungszeiten wird diese Randbedingung lediglich erfüllt, wenn die Gipsgehalte in den Modellmörteln 5 M.-% nicht überschritten oder wenn HAZ als Bindemittel in den Proben enthalten war.

Schlussbemerkungen

Wechselwirkungen zwischen Gipssteinkörnungen und Zementstein bei Feuchtlagerung:
- Mit Zunahme der Feinheit der Gipssteinkörnung nehmen die Dehnungen zu.
- Es deuten sich Einflüsse unterschiedlicher Klinkermineralphasenanteile im Zement an.
- Der C_3A-Gehalt im Bindemittel allein korreliert nicht mit den Dehnungen.
- Hohe Alkaligehalte der Bindemittel beschleunigen die Entwicklung der Dehnmaße.
- Die Festigkeit des Zementsteins beeinträchtigt den zeitlichen Verlauf der Entwicklung der Dehnungen, verhindert sie aber nicht.
- Das Kriterium „hoher Sulfatwiderstand“ für Zement ist keine Garantie für keine oder nur geringe Dehnungen über längere Zeiträume.
- Sehr hohe Hüttensandanteile (wie im HAZ) in den Bindemitteln, verbunden mit geringen Anteilen an hydraulischen Bindemittelbestandteilen und schneller Umsetzung dieser mit Calciumsulfaten, führten bisher zu den geringsten Dehnungen.
- Die vorgestellten Schlussfolgerungen basieren auf Laboruntersuchungen. Injektionssysteme enthalten neben den Bindemitteln auch Gesteinsmehle, feine Gesteinskör-

nungen und Fließmittel. Durch diese sind Verstärkungen oder auch Verminderungen der ermittelten Effekte zu erwarten. Die hier durchgeführten Untersuchungen können somit nur eine Orientierung darstellen.

Wechselwirkungen zwischen gipshaltigen Modellmörteln und Zementstein bei Feuchtlagerung:

- Durch die innige Durchdringung von Zementstein und Mörtelbruch kommt es zu einer höheren Reaktivität. Der Kapillarporenanteil im Mörtelbruch ermöglicht einen intensiveren Stoffaustausch.
- Neben dem Gips können auch andere Komponenten aus den Modellmörteln (Kalk, Kaolin) an der Bildung von Treibmineralen beteiligt sein.
- Bei den hier untersuchten Bindemitteln wurden Dehnungen von 2 mm/m lediglich bei Gipsgehalten in den Modellmörteln von 5 M.-% unterschritten.
- Ab einem Gipsgehalt von 10 M.-% in den Modellmörteln wurden in allen Proben Dehnungen > 2 mm/m erreicht. Die geringsten Werte erreichten dabei die Proben mit HAZ als Bindemittel. Aber auch bei diesen deutete sich eine Zunahme mit dem Gipsgehalt im Modellmörtel an.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass bereits nach 28 Tagen Lagerungsdauer im Feuchtraum mittels Längenänderungsmessungen Schadenspotentiale, die aus Reaktionen von hydraulischen Bindemitteln mit gipshaltigen Baustoffen resultieren, erfasst werden können.

Für eine Bewertung von schadensfreien Kombinationen sind zusätzlich immer Langzeitmessungen erforderlich und / oder Vergleiche mit Daten, die aus Langzeitmessungen mit ähnlichen Systemen vorliegen.

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass die im WTA-Merkblatt 2-11-07 [1] als kritisch aufgeführten Bindemittel nicht für Injektionssysteme, die im direkten Kontakt mit gipshaltigen Baustoffen im Mauerwerk stehen, eingesetzt werden sollten.

Literatur

[1] WTA-Merkblatt 2-11-07 „Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden“ .- Fraunhofer IRB Verlag, 2008

[2] Auras, M. u. Zier, H.-W. (Herausgeber): „Gipsmörtel im historischen Mauerwerk und an den Fassaden“ .- WTA-Schriftenreihe Heft 30, WTA-Publications, 2008

[3] Dreuse, H. u. Zier, H.-W.: „ Sanierungsmöglichkeiten mit sulfathaltigem Material“ .- In: IFS Bericht 35/2010, Herausgeber Institut für Steinkonservierung e.V. Mainz, 2010, S.: 57 – 62

[4] Zier, H.-W. u. Dreuse, H.: „Gipsmörtel und Gipsstein in Bauwerken – Probleme für die Sanierung“ .- In: Tagungsband Natursteinsanierung Stuttgart 2012, Fraunhofer IRB Verlag, 2012, S.: 10 – 23

[5] Zier, H.-W. u. Dreuse, H.: „Gips und Zement / Gips und Holz – Probleme bei Sanierungsmaßnahmen?“ .- In: IFS Bericht 42/2012, Herausgeber Institut für Steinkonservierung e.V. Mainz, 2012, S.: 81 – 96

[6] Dreuse, H.: „Praktische Erfahrungen im Umgang mit Prüfmethoden zum Sulfatwiderstand hydraulischer Bindemittel“ .- In: „Gipsmörtel im historischen Mauerwerk und an den Fassaden“ .- WTA-Schriftenreihe Heft 30, WTA-Publications, 2008, S.: 99 -110

EFFECTS OF WATER VAPOR PARTIAL PRESSURE ON THE THERMAL PROPERTIES OF COMMERCIAL GYPSUM BOARDS DURING DEHYDRATION UNDER FIRE CONDITIONS

D.A. Kontogeorgos and M.A. Founti

National Technical University of Athens, Laboratory of Heterogeneous Mixtures & Combustion Systems, Heroon Polytechniou 9, Athens, Greece

Abstract

This paper investigates the effects of the produced water vapor partial pressure on the physical properties of a commercial gypsum board, occurring during the dehydration process at fire temperatures. For this purpose, an in-house developed code capable of predicting gypsum board's properties is utilized, taking into account the solid kinetics of the dehydration process at negligible and autogenous water vapor partial pressure. Predictions of the mass and the effective thermal conductivity are compared with respective experimental measurements performed, within the temperature range of the dehydration process. The results reveal the significant impact of water vapor partial pressure on predicting the physical properties of a gypsum board.

Keywords

Gypsum Board, Dehydration, Fire Temperatures, Physical Properties, Water Vapor Partial Pressure

1. Introduction

Commercial Gypsum Boards (GB) are widely used in the building industry mainly as facing materials for walls and floors due to their very good mechanical and thermal properties, as well as fire endurance. The latter is owed to the endothermic DeHydration Process (DHP) that takes place at fire temperatures [1-3], resulting in retardance of fire spread through GB building components. From the fire safety point of view, this process can be of great importance allowing sufficient building evacuation times.

The prediction of GBs' fire behavior has been an area of research activity during the last decades. In the recent years, the increasing implementation of "performance-based" fire safety codes makes the development of dedicated and accurate computational tools more essential than ever. As a result, several computational efforts, including detailed heat [4,5] or simultaneously heat and mass transfer simulations [6,7], have been made in order to address the GB's DHP. These works highlighted that the accuracy of the predictions significantly depends on the utilized physical properties, which can vary substantially under fire conditions.

The physical properties of a GB depend on two major parameters; its composition and the solid phase kinetics of the different thermo-chemical processes that take place at high temperatures [1-3,8]. The first one determines the range of the values of a specific property, whereas the second defines its temperature variation. The latter is of great importance, as the solid kinetics depends on the microstructure and the applied boundary conditions, which renders this temperature variation, case dependent.

When a GB is heated, the included chemically bound water and free moisture evaporate, releasing water vapor into the pores. Depending on the GB's microstructure (e.g. porosity, permeability etc.), the Water Vapor Partial Pressure (WVPP) could be significantly increased, with consequent major effects on the DHP. The substantial increase of the WVPP leads to the separation of the two main reactions that take place during the DHP, i.e. the transformation of calcium sulphate dehydrate ($CaSO_4 2H_2O$) firstly to calcium sulphate hemi-hydrate ($CaSO_4 1/2H_2O$) and then to *γ*-calcium sulphate anhydrite ($CaSO_4$-III) [3,9]. On the other hand, when the WVPP is insignificant these two reactions coexist [2]. This significant variation of the DHP kinetics has a tremendous impact on the variation of the physical properties. The latter, has to be taken into consideration when simulating the fire behavior of a GB.

In this work, the effect of the WVPP on GB's physical properties is studied, using the in-house developed code GPRO [10]. The code takes into account the DHP kinetics at negligible and autogenous WVPP conditions. Predictions of the mass and the effective thermal conductivity are compared with respective experimental data performed in this work. The results provide an extensive experimental and computational assessment of the significance of the WVPP effect on GB's physical properties.

2. Apparatus and Experimental Set Up

In order to highlight the effect of WVPP on the physical properties of a commercial GB, the mass and the effective thermal conductivity were measured at the dehydration temperature range 80°C-250°C. The utilized apparatuses, as well as the sample preparation and the experimental procedure are described below.

2.1. Property Measurement

Measurements of the mass and the effective thermal conductivity of commercial GB samples were performed. In order to weigh the examined samples, an OHAUS® scale (TS2KV) with a precision of ±0.01g was used. The effective thermal conductivity was measured using the CT-METRE apparatus (±2% accuracy), which utilizes the hot wire method, conforming to ISO 8894-1 [11].

2.2. Sample preparation and experimental procedure

Several samples (100mm×100mm×12.5mm in size) were cut off from a commercially available GB. Initially, the mass and the thermal conductivity were measured at ambient conditions ("as delivered" samples). Then the samples were placed in a pre-heated Carbolite® natural convection oven, at fourteen different predefined temperature levels (T_{oven}=25°C-100°C, ΔT=25°C and T_{oven}=100°C-250°C, ΔT=15°C). The specimens were kept inside the oven for almost 6 hours to ensure that they obtained the predetermined temperature. After that, the samples were weighed immediately, after extracting them from the oven, sealed in airtight small plastic bags and left for 24 hours to cool down to ambient temperature. Finally, the mass and the effective thermal conductivity were measured again.

3. Numerical Modeling

In order to predict GBs' physical properties, the in-house code GPRO [10] was utilized. The code couples a generalized methodology capable of predicting the physical properties of porous materials with detailed information for GBs' solid kinetics. It focuses on the prediction of the physical properties related to GB microstructure, as

well as to the heat and mass transfer processes. The main advantage of GPRO is that it can take into account the composition of any type of GB of any origin. Consequently, the model is applicable to various types of GBs (e.g. standard, fireboards, water resistance, acoustic boards etc.) and from different countries of origin, as long as the additives of each manufacturer are accounted for. In this work, only the equations used for the prediction of the mass and the effective thermal conductivity are presented. Detailed information about the methodology is beyond the scope of this work and it can be found in [10].

3.1. Effective Density

The effective density of a porous material is calculated from Eq. (3.1), where m_l and m_s are the masses of the liquid and solid components of the porous material (the mass of the gas phase materials is neglected), V_0 is the initial volume of the material and s_r is the shrinkage percentage.

$$\rho_{eff} = \frac{\sum_{l=1}^{N_L} m_l + \sum_{s=1}^{N_S} m_s}{V_0\left(1-s_r\right)} \tag{3.1}$$

3.2. Effective thermal conductivity

The effective thermal conductivity, k_{eff}, of a porous material is given by the summation of an effective three-phase system (solid-liquid-gas), $k_{eff,3ph}$, and a radiation, $k_{eff,rad}$, thermal conductivity:

$$k_{eff} = k_{eff,3ph} + k_{eff,rad} \tag{3.2a}$$

The effective thermal conductivity of a three phase system can be reduced to the calculation of the effective thermal conductivity of two different two-phase porous systems, assuming the voids are fully saturated with gas and liquid. The respective equation is shown in Eq. (3.2b) for the solid-gas ("S-G" system), $k_{eff,2ph,S\text{-}G}$, and the solid-liquid ("S-L" system), $k_{eff,2ph,S\text{-}L}$, system, where s_{sat} is the saturation inside the porous material.

$$k_{eff,3ph} = k_{eff,2ph,S-G} + \sqrt{s_{sat}}\left(k_{eff,2ph,S-L} - k_{eff,2ph,S-G}\right) \tag{3.2b}$$

The effective thermal conductivity of a two-phase porous system is given from:

$$k_{eff,2ph} = k_F\left\{\left(1-\alpha_0\right)\frac{f_0\phi + \kappa_{S-F}\left(1-f_0\phi\right)}{1-\phi\left(1-f_0\right)+\kappa_{S-F}\phi\left(1-f_0\right)} + \alpha_0\,\frac{2\kappa_{S-F}^2\left(1-\phi\right)+\left(1+2\phi\right)\kappa_{S-F}}{\left(2+\phi\right)\kappa_{S-F}+1-\phi}\right\} \tag{3.2c}$$

where $\kappa_{S\text{-}F}$ is the ratio between the thermal conductivity of the solid and fluid phase and ϕ is the volume porosity. The degree of consolidation, α_0, and the mixture factor, f_0, can be estimated from:

$$\begin{aligned}
&\log\left(\alpha_0\right) = -4.898\phi, 0 \le \phi < 0.0827\\
&\log\left(\alpha_0\right) = -0.405 - 3.154\left(\phi - 0.0827\right), 0.0827 \le \phi < 0.298\\
&\log\left(\alpha_0\right) = -1.084 - 6.778\left(\phi - 0.298\right), 0.298 \le \phi \le 0.580
\end{aligned} \tag{3.2d}$$

$$\ln\left(f_0\right) = -\left(\frac{\psi^3}{\kappa_{S-F}}\right)^{1/3} \tag{3.2e}$$

where ψ is the sphericity of the solid particles inside the porous material.

Finally, the thermal conductivity of a fluid and a solid phase mixture are calculated from:

$$k_F = 0.5\left(\sum_{f=1}^{N_F} X_f k_f + \frac{1}{\sum_{f=1}^{N_F} \frac{X_f}{k_f}}\right) \tag{3.2f}$$

$$k_S = \prod_{s=1}^{N_S} k_s^{X_s} \tag{3.2g}$$

where X and k are the volume fraction and the thermal conductivity of each component (fluid or solid), respectively.

Another very important heat transfer mechanism inside porous materials is the radiation heat transfer, which at high temperatures can be significant and cannot be neglected. Generally, the effect of radiation on pore conductivity is proportional to the pore size and to the third power of temperature and it is introduced by the effective radiation conductivity:

$$k_{eff,rad} = 4G\varepsilon\sigma T^3 d_{por} \tag{3.2h}$$

where G is a shape factor (2/3 for spherical pore and 1 for rectangular pore), d_{por} is the maximum dimension of a pore in the heat flow direction, ε is the emissivity of the surface and σ is the Stefan-Boltzmann constant.

3.3. Microstructure

The above equations use the sphericity, the volume porosity and the saturation which characterize the microstructure of the material.

The sphericity of the solid particles in the material core is given by:

$$\psi = \frac{S_{sph}}{S_{par}} \tag{3.3a}$$

where S_{sph} is the surface of a sphere with the same volume as the particle and S_{par} is the actual surface of the particle. In case of needle-like microstructure of the porous material core (the particles have a needle-like shape), such as in gypsum boards, the structure (i.e. the needles) could be modeled as cylinders. Thus, the sphericity of this kind of structures can be defined from:

$$\psi = \left(\frac{6}{4}\frac{L_{cyl}}{d_{cyl}}\right)^{2/3} \frac{1}{\frac{L_{cyl}}{d_{cyl}} + \frac{1}{2}} \tag{3.3b}$$

where L_{cyl} and d_{cyl} are the length and the diameter of the cylinder (i.e. needle), respectively.

The volume porosity of a porous material is given by:

$$\phi = 1 - \frac{\sum_{s=1}^{N_S} \frac{m_s}{\rho_s}}{V_0(1 - s_r)} \tag{3.4}$$

The saturation inside a porous material can be calculated from:

$$s_{sat} = \frac{1}{\phi(1-s_r)}\frac{V_L}{V_0} \quad (3.5)$$

where V_L is the volume occupied by the liquid phase.

3.4. Gypsum board reaction kinetics

When a GB is exposed to elevated temperatures or fire conditions several reactions take place [2,3]. In this work, the main reactions, which were taken into consideration were: the evaporation of the free moisture content; the DHP, i.e. transformation of $CaSO_4 2H_2O$ (CS-DH) firstly to $CaSO_4 1/2H_2O$ (CS-HH) and then to $CaSO_4$(III) (CS-AH(III)); the reorganization of the GB's crystal mesh, i.e. transformation of soluble $CaSO_4$(III) (CS-AH(III)) to insoluble $CaSO_4$(II) (CS-AH(II)); the decomposition of magnesium carbonate (MC) to magnesium oxide (MO); and the decomposition of calcium carbonate (CC) to calcium oxide (CO). Detailed information about the GB chemical reactivity at elevated temperatures or fire conditions can be found in [2,3].

The DHP takes place at the temperature range between ca. 80°C and 250°C, depending the composition and the heating rate. During this process the chemically bound water dissociates from the crystal mesh and, together with the free moisture content, evaporates absorbing significant amounts of energy. The evaporation of the free moisture content can be described as:

$$H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(g) - L_v \quad (3.6a)$$

where L_v is the enthalpy of evaporation.

As mentioned above, during the DHP the calcium sulphate dihydrate ($CaSO_4 2H_2O$) is firstly transformed into calcium sulphate hemi-hydrate ($CaSO_4 1/2H_2O$) and then into *γ*-calcium anhydrite ($CaSO_4$(III)). When the produced water vapour partial pressure is insignificant, these two reactions coexist and the dehydration reaction can be treated as a one-step reaction:

$$CaSO_4 2H_2O(s) \leftrightarrow CaSO_4(III)(s) + 2H_2O(g) - \Delta H_{dh-CS} \quad (3.6b)$$

where $\Delta H_{dh\text{-}CS}$ is the enthalpy of the DHP.

On the other hand, when the WVPP becomes significant these two reactions are separated and thus, the DHP should be treated as a two-step reaction:

$$CaSO_4 2H_2O(s) \leftrightarrow CaSO_4(1/2)H_2O(s) + (3/2)H_2O(g) - \Delta H_{dh-CS,1} \quad (3.6c)$$

$$CaSO_4(1/2)H_2O(s) \leftrightarrow CaSO_4(III)(s) + (1/2)H_2O(g) - \Delta H_{dh-CS,2} \quad (3.6d)$$

where $\Delta H_{dh\text{-}CS,1}$ and $\Delta H_{dh\text{-}CS,2}$ are the enthalpies of the first and second dehydration reactions, respectively.

At temperatures between 300°C and 400°C, a slightly exothermic reaction occurs, in which the molecular structure of the soluble crystal (anhydrite III) irreversibly reorganizes itself into a lower insoluble energy state (anhydrite II or *β*-$CaSO_4$) (hexagonal to orthorhombic):

$$CaSO_4(III)(s) \leftrightarrow CaSO_4(II)(s) + \Delta H_{cr-CS} \quad (3.6e)$$

where $\Delta H_{cr\text{-}CS}$ is the enthalpy of the gypsum crystal mesh reorganization reaction.

Finally, in cases that the core of the GB might contain magnesium ($MgCO_3$) and calcium carbonate ($CaCO_3$) two endothermic decomposition reactions take place, at the temperature range between 600°C and 800°C:

$$MgCO_3(s) \leftrightarrow MgO(s) + CO_2(g) - \Delta H_{dc-MC} \quad (3.6f)$$

$$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g) - \Delta H_{dc-CC} \quad (3.6g)$$

where $\Delta H_{dc\text{-}MC}$ and $\Delta H_{dc\text{-}CC}$ are the respective enthalpies of each reaction.

All these reactions are characterized by the conversion fraction, α, which defines the mass percentage of the reactants and the products (α=0, only reactants; α=1, only products), and the reaction rate, dα/dt. The rate of a reaction is based on the Arrhenius equation and can be calculated from:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{R_g T}} f(\alpha) \quad (3.7a)$$

where A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, R_g is the universal gas constant and $f(\alpha)$ is the reaction model. Finally, the reaction rate of a process which consists of several reaction processes can be calculated via:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} w_r \frac{d\alpha_r}{dt} \quad (3.7b)$$

where N_R is the total number of the reactions involved in the process, and w_r and α_r are the relative weight factor ($\sum w_r$=1) and the conversion fraction of each reaction, respectively.

Detailed information about the kinetic parameters of all the reactions taken into account in this study (reactions (3.6a) to (3.6g)), can be found in the literature [2,3,12,13].

3.5. Gypsum board components

The mass of each GB's component can be calculated from the stoichiometry of the reactions that take place when a gypsum board is exposed to fire temperatures [2,3]. The mass of each ingredient can be calculated from the conversion fraction of the respective reaction (reactions (3.6a) to (3.6g)):

Evaporation of free moisture content (reaction (3.6a))

$$m_{H_2O,(L)} = \gamma_{fm} m_0 (1 - \alpha_1) \quad (3.8a)$$

$$m_{H_2O,(G)} = \gamma_{fm} m_0 \alpha_1$$

Dehydration process (reactions (3.6b) to (3.6d)) and reorganization of GB's crystal mesh (reaction (3.6e)) (at negligible pressure: α_3=1; at autogenous pressure α_3 is calculated from reaction kinetics)

$$m_{CS-DH} = \gamma_{CS} m_0 (1 - \alpha_2) \quad (3.8b)$$

$$m_{CS-HH} = \frac{MW_{CS-HH}}{MW_{CS-DH}} \gamma_{CS} m_0 \alpha_2 (1 - \alpha_3)$$

$$m_{CS-AH,(III)} = \frac{MW_{CS-AH}}{MW_{CS-DH}} \gamma_{CS} m_0 \alpha_2 \alpha_3 (1 - \alpha_4)_3$$

$$m_{CS-AH,(II)} = \frac{MW_{CS-AH}}{MW_{CS-DH}} \gamma_{CS} m_0 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4$$

$$m_{H_2O,(G)} = \frac{3}{2} \frac{MW_{H_2O}}{MW_{CS-DH}} \gamma_{CS} m_0 \alpha_2 + \frac{1}{2} \frac{MW_{H_2O}}{MW_{CS-DH}} \gamma_{CS} m_0 \alpha_2 \alpha_3$$

Decomposition of magnesium carbonate (reaction (3.6f))

$$m_{MC} = \gamma_{MC} m_0 (1 - \alpha_5) \quad (3.8c)$$

$$m_{MO} = \frac{MW_{MO}}{MW_{MC}} \gamma_{MC} m_0 \alpha_5$$

$$m_{CO_2,(G)} = \frac{MW_{CO_2}}{MW_{MC}} \gamma_{MC} m_0 \alpha_5$$

Decomposition of calcium carbonate (reaction (3.6g))

$$m_{CC} = \gamma_{CC} m_0 (1 - \alpha_6) \quad (3.8d)$$

$$m_{CO} = \frac{MW_{CO}}{MW_{CC}} \gamma_{CC} m_0 \alpha_6$$

$$m_{CO_2,(G)} = \frac{MW_{CO_2}}{MW_{CC}} \gamma_{CC} m_0 \alpha_6$$

where m_0 is the initial mass per unit volume of the GB, γ_{fm} is the initial free moisture content, m_i and MW_i are the mass per unit volume and the molecular weight of each GB's component, respectively. The initial percentages of calcium sulphates, γ_{CS}, magnesium carbonates, γ_{MC}, and calcium carbonates, γ_{CC}, can be estimated from mass balance equations, based on the stoichiometry of the reactions [1,2]:

$$\gamma_i = \frac{\delta m_{i,dry}}{1 - \frac{MW_p}{MW_r}} (1 - \gamma_{fm}) \quad (3.9)$$

$$\gamma_O = 1 - \gamma_{CS} - \gamma_{MC} - \gamma_{CC} - \gamma_{fm}$$

where $\delta m_{i,dry}$ is the mass loss of the dry sample (without moisture) occurring at the end of each reaction process, MWr and MWp are the molar mass of the reactant and product solid component, respectively and γ_O is the mass percentage of the "other" ingredients that do not participate in any of the reactions.

4. Results and Discussion

4.1. Experimental Results

The measured mass and effective thermal conductivity variation of the examined GB samples at each predefined temperature are presented in Figure 1. Focusing on Fig. 1a, it can be stated that the DHP is completed at temperatures near 145°C, as there is no significant mass reduction at higher temperatures. The initial mass of the samples was 82.8g, while the measured mass after the completion of the DHP was 68.15g, corresponding to ~17.7% total mass loss of the wet sample. The small mass reduction at temperatures higher than 160°C is owed to the detachment of small pieces of the samples during its extraction from the oven, considering that after the dehydration the samples were quite brittle. Nevertheless, the overall evaluation of the results is not affected by this issue.

As far as the thermal conductivity values are concerned, it is well known that the evaporation of the free moisture and the chemically bound water contained in a GB has a significant impact on this property [1,4,8]. More specifically, it is observed (Fig. 1b) that between 50°C and 100°C there is a major decrease, up to 44.3%, of the initial effective thermal conductivity value. This can be explained by the fact that after the evaporation of the free moisture content, inside the pores is an air-vapor mixture. It is well known that the thermal conductivity of this mixture is almost 23 times lower than

the thermal conductivity of the initial moisture content existing in the pores. Considering this and taking into account the mass variation of the samples (Fig. 1a), at this temperature range, it can be expected that at ca. 100°C the evaporation of the free moisture has been completed and that the initial moisture content of the samples is ~2.7%, which is very close to the respective values reported in literature [14]. Considering that the total mass loss of the wet sample is ~17.7%, the initial chemically bound water content can be estimated ~15% of the wet sample, i.e. 15.42% of the dry sample.

As shown in Fig. 1a, the mass loss percentage between 100°C and 130°C is ~11.3% and between 130°C and 145°C is ~3.7%. This means that at 130°C the first dehydration reaction has been completed as the 11.3% mass loss percentage corresponds to the 75% of the initial chemically bound water content (15%), which is the theoretical mass loss percentage occurring during the first dehydration reaction [1-3]. On the other hand, the second dehydration reaction is completed at ~145°C. Finally, at temperatures higher than 145°C (completion of DHP) and up to 250°C, there is insignificant variation of the mass loss and of the effective thermal conductivity values, as there are no reactions taking place at this temperature range.

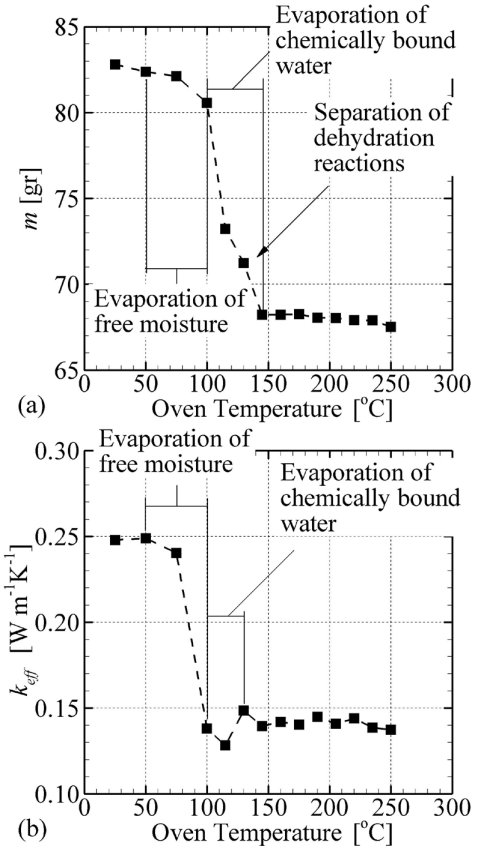


Figure 1 Measured values of: a) mass and b) effective thermal conductivity

Complementary mass experiments in a pre-heated Nabertherm® B180 high temperature radiative oven (maximum operating temperature 1100°C), at different pre-defined temperature levels (350°C-900°C, ΔT=50°C), were carried out to cover the broader temperature range, in order to estimate the initial composition of the utilized samples. The sample preparation and experimental procedure were the same as described in Section 2.2. The results indicated that at temperatures higher than 400°C, the mass loss due to the decomposition of magnesium and calcium carbonate [1-3,4,8,13], was $\delta m_{dc\text{-}MC}$=6.1% and $\delta m_{dc\text{-}CC}$=1% of the wet sample, for magnesium and calcium carbonate, respectively, i.e. 6.23% and 1.03% of the dry sample.

4.2. Numerical Predictions

In order to highlight and quantify the effect of the WVPP, predictions of the mass loss and the effective thermal conductivity, performed with GPRO code, were compared with the experimental data. The GB characteristics used in the simulations were taken from the experiments performed in this work, as well as from authors' previous work [10].

In Figure 2, GPRO predictions of the mass and the effective thermal conductivity at negligible and autogenous WVPP are compared with the experimental data. As it is shown, different WVPP conditions have a significant effect on the predictions of the physical properties. Predictions at autogenous WVPP are in sound agreement with the experimental data. This indicates that during the experiments, the WVPP inside the pores was increased. On the other hand, the numerical results at negligible WVPP cannot predict the physical properties of the examined GB.

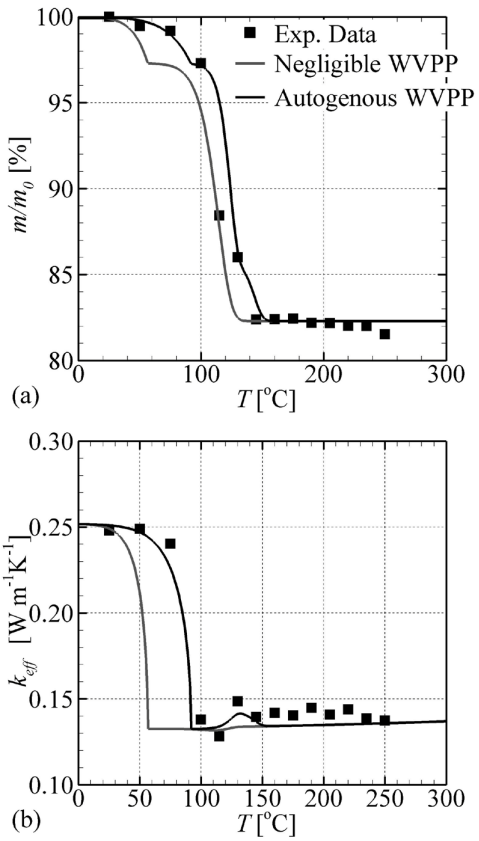


Figure 2 Comparison between predictions and experimental data of: a) mass loss and b) effective thermal conductivity, at negligible and autogenous WVPP

As it is shown, the results obtained at autogenous WVPP capture the effects of the evaporation of the free moisture and the chemically bound water on the physical properties. Especially during the DHP, the model predicts the separation of the two dehydration reactions (Fig. 3a at 130°C). Finally, the variation of the effective thermal conductivity (Fig. 3b) during the DHP is accurately predicted. The small discrepancies that are observed when comparing the predictions at autogenous WVPP with the experimental data are associated with the utilized microstructure parameters, i.e. aspect ratio of the cylinder-like gypsum crystals and size of the pores, which accounted for an "average" GB and not for the actual board [10]. Also, the kinetic parameters used in the simulations corresponded to autogenous WVPP conditions, which essentially differ from those developing during the performed experiment. Nevertheless, it could be stated that the model can accurately simulate the physical properties of the examined GB.

The above results indicate that in actual cases, where the WVPP is usually increased, the chemical kinetics at autogenous WVPP conditions must be taken into account when performing simulations of GBs physical properties.

5. Conclusions

The current work exploited a combined experimental and computational methodology to highlight and quantify the effect of the developing WVPP during GB dehydration on its physical properties. The in-house developed code GPRO has been implemented and it takes into consideration the chemical kinetics of GB's DHP at negligible and autogenous WVPP conditions. Predictions of the mass and the effective thermal conductivity have been compared with experimental measurements, performed in this work. The predictions indicated that the developing WVPP has a tremendous

effect on the properties. Overall, the current work demonstrated that autogenous WVPP significantly influences GB's properties under fire conditions. Consequently, the modeling of chemical kinetics at autogenous WVPP conditions must be taken into consideration in actual fire case simulations.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the FIRE-FACTS project within the frame of ARISTEIA action.

References

[1] Kontogeorgos D., Mandilaras I. and Founti M., Scrutinizing Gypsum Board Thermal Performance at Dehydration Temperatures, Journal of Fire Sciences 29 (2011) 111-130.
[2] Kontogeorgos D.A. and Founti M.A., Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures, Thermochimica Acta 529 (2012) 6–13.
[3] Kontogeorgos D.A. and Founti M.A., Gypsum board dehydration kinetics at autogenous water vapour partial pressure, Thermochimica Acta 545 (2012) 141–147.
[4] Ghazi Wakili K., Hugi E., Wullschleger L. and Frank T., Gypsum Board in Fire – Modeling and Experimental Validation, Journal of Fire Sciences 25 (2007) 267-282.
[5] Kontogeorgos D., Ghazi Wakili K., Hugi E. and Founti M., Heat and moisture transfer through a steel stud gypsum board assembly exposed to fire, Construction and Building Materials 26 (2012) 746-754.
[6] Kontogeorgos D. and Founti M., Numerical investigation of simultaneous heat and mass transfer mechanisms occurring in a gypsum board exposed to fire conditions, Applied Thermal Engineering 30 (2010) 1461-1469.
[7] Shepel S.V., Ghazi Wakili K. and Hugi E., Vapor Convection in Gypsum Plasterboard Exposed to Fire: Numerical Simulation and Validation, Numerical Heat Transfer, Part A: Applications: An International Journal of Computation and Methodology 57 (12) (2010) 911-935.
[8] Ghazi Wakili K. and Hugi E., Four types of gypsum plaster boards and their thermophysical properties under fire condition, Journal of Fire Sciences 27 (2009) 27–43.
[9] Elbeyli I.Y. and Piskin S., Thermal dehydration kinetics of gypsum and borogypsum under non-isothermal conditions, Chinese Journal of Chemical Engineering 12 (2) (2004) 302–305.
[10] Kontogeorgos D.A. and Founti M.A., A generalized methodology for the definition of reactive porous materials physical properties: prediction of gypsum board properties, Construction and Building Materials 48 (2013) 804-813.
[11] International Standard ISO 8894-1 (1987). Refractory Materials – Determination of Thermal Conductivity – Part 1: Hot-wire Method (Crossarray), ISO, Geneva, Switzerland.
[12] Brown M.E., Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A., Opfermann J., Strey R., Anderson H.L., Kemmler A., Keuleers R., Janssens J., Desseyn H.O., Li C.-R., Tang T.B., Roduit B., Malek J. and Mitsuhashi T., Computational aspects of kinetic analysis. Part A. The ICTAC kinetics project-data, methods and results, Thermochimica Acta 355 (2000) 125–143.
[13] Hurst H.J., The thermal decomposition of magnesite in nitrogen, Thermochimica Acta 189 (1991) 91-96.
[14] Ang C.N. and Wang Y.C., Effect of moisture transfer on specific heat of gypsum plasterboard at high temperatures, Construction and Building Materials 23 (2009) 675-686.

Sakalli, Yilmaz; Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Beitrag zur Untersuchung der Keimbildung im System der Calciumsulfate

Abstract

Die Keimbildung spielt bei der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Dihydrat eine wesentliche Rolle. Der Vorgang läuft hauptsächlich, wie von Le Chatelier beschrieben wurde „über ein Auflösen von Halbhydrat und eine Neubildung von Dihydrat aus übersättigter Lösung“ ab. Die Keimbildung stellt eine entscheidende Stufe dieses Prozesses dar. Besonders Interessant ist es in diesem Zusammenhang herauszufinden, zu welchem Zeitpunkt es zu einer Keimbildung kommen kann und welche Übersättigung erreicht werden kann.
Zunächst wurde der Vorgang der Hydratation mit Hilfe der Lichtmikroskopie verfolgt und festgestellt, dass sich nur Dihydratkristalle einer Generation nachweisen lassen. Dies lässt darauf schließen, dass es nur zu einem Zeitpunkt der Reaktion zu einer Keimbildung kommt.
Aus diesem Grunde wurde die Zusammensetzung der Lösungsphase mittels Ionenchromatographie zu verschiedenen Zeiten bestimmt und ihre Leitfähigkeit sowie ihr pH-Wert in situ bestimmt. So konnte gezeigt werden, dass die Ionenkonzentration in der Reaktionslösung ein Maximum zu Beginn der Reaktion aufweist, dann auf ein Plateau abfällt um schließlich am Reaktionsende auf die der Löslichkeit von Dihydrat entsprechenden Konzentrationen abzufallen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die maximale erreichte Übersättigung von der Art des verwendeten Halbhydrats abhängt. Je höher die Übersättigung ausfiel, desto mehr Kristallkeime wurden gebildet. Die gebildeten Kristalle wurden entsprechend feiner. Weitere Ergebnisse hierzu folgen in einem gesonderten Beitrag. Außerdem wurde die Kinetik der Reaktion bestimmt und den einzelnen Phasen der ablaufenden Prozesse zugeordnet.

Einleitung

Die Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat verläuft, wie von Lavoisiere und Le Chatelier vorausgesagt wurde, maßgeblich über eine Auflösung von Halbhydrat und einer Neubildung von Dihydrat aus übersättigter Lösung. Bei diesem Vorgang spielt die Keimbildung des Dihydrates eine wesentliche Rolle. Hierbei ist festzustellen, ob eine homogene Keimbildung vorliegt oder ob Alterung bedingt an Halbhydratoberflächen gebildeten Dihydratkristalle die Funktion eines heterogenen Keims übernehmen. Aus diesem Grund wurden der Kristallisationsvorgang, die Lösungsphase und die Kinetik der Reaktion untersucht. Der Kristallisationsvorgang wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie betrachtet. Mit Hilfe der Ionenchromatographie wurde die Zusammensetzung der Lösungsphase bestimmt und mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie wurde die Kinetik der Reaktion verfolgt. Entscheidend für das Verständnis der ablaufenden Vorgänge ist das Verhältnis der

Löslichkeiten im System der Calciumsulfathydrate und Wasser, welches aus der Literatur entnommen werden kann und in Abbildung 1 dargestellt wird.

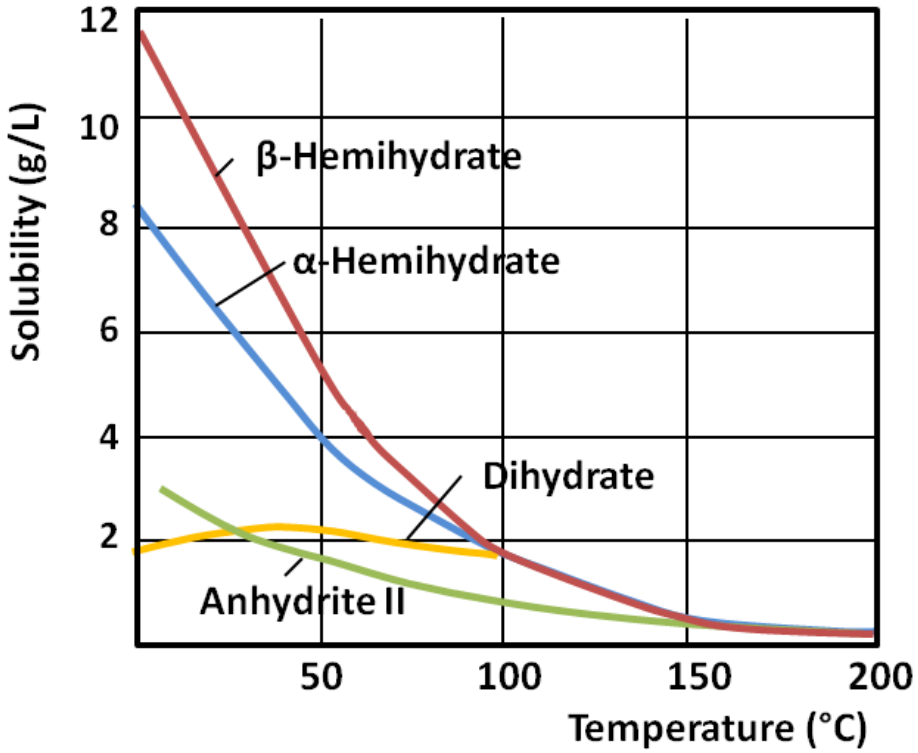


Abb. 1:Löslichkeiten im System der Calciumsulfathydrate und Wasser nach [1+2]

Aus dieser Abbildung geht hervor, dass der Halbhydrat bei Raumtemperatur sehr viel besser in Wasser löslich ist als Dihydrat, Anhydrit ist nur wenig besser löslich als Dihydrat. Halbhydrat reagiert ohne weitere Zusätze mit Wasser zu Dihydrat, Anhydrit nicht oder sehr langsam. Wird einem Anhydritbinder Dihydrat als Kristallkeim zugegeben so bindet auch dieser schneller ab. Dies deutet auf eine homogene Keimbildung hin bei der der Ostwald-Miers-Bereich (vergl. Abb.2) zur Keimbildung überschritten werden muss. Werden nun Dihydratkeime zugegeben, so wachsen diese, es werden jedoch keine neuen Keime gebildet.

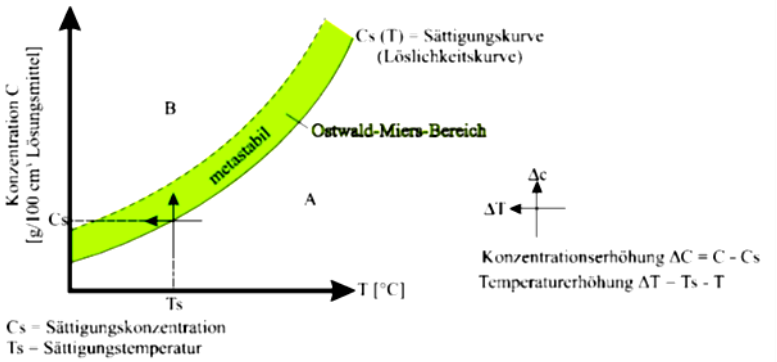


Abbildung 2: Darstellung des Ostwald-Miers-Bereiches [3]

Mit steigender Temperatur sinkt die erreichte Übersättigung bei der Reaktion von Halbhydrat bezogen auf die Löslichkeit vom Dihydrat. Dies lässt erwarten, dass die Reaktion ab einer bestimmten Starttemperatur nichtmehr ohne Beschleuniger, vergleichbar Anhydrit, abläuft. Dies konnte in vorangegangenen Untersuchungen mit der Lichtmikroskopie bestätigt werden [4]. Die Übersättigung sollte aufgrund der besseren „Löslichkeit“ von Betahalbhydrat gegenüber Alphahalbhydrat höher ausfallen, somit ist mit einer erhöhten Keimbildungsrate und damit einer größeren Keimdichte zu rechnen. Fraglich bleibt, ob diese Übersättigung über die gesamte Reaktion erhalten bleibt oder ob die Ionenkonzentration sich in der Lösung während der Reaktion verändert. Gegen Ende der Reaktion muss die Ionenkonzentration auf die Löslichkeit von Dihydrat fallen.

Experimentelles

Als erster Schritt wurde die Kinetik der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Hierzu wurden zwei Gramm Halbhydrat in ein Reagenzglas und 4 Gramm Wasser in eine Spritze eingewogen. Beides wurde zunächst in einem Kalorimeter stationarisiert und dann die Reaktion gestartet. Hierbei zeigt sich, dass nach einer anfänglichen Wärmefreisetzung eine Phase folgt, in der weniger Wärme freigesetzt wird. Danach kommt es zu einer längeren Phase der Wärmefreisetzung, die etwa der Hauptreaktion entspricht. Die Dauer der Phase geringer Energiefreisetzung hängt von der Art des Halbhydrates ab. Bei einigen Betahalbhydraten kann sie fast ganz entfallen.

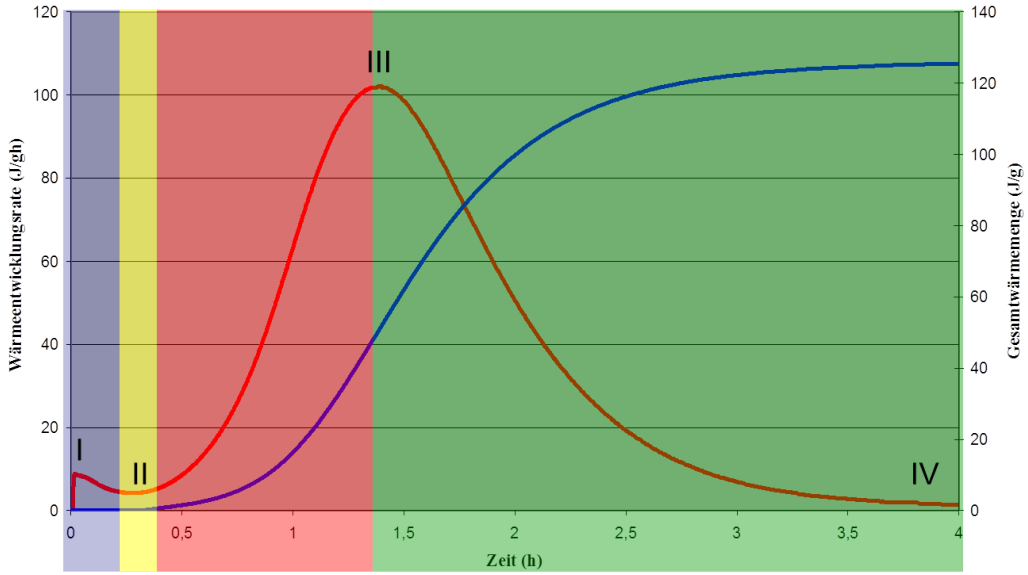


Abb. 3: Wärmeflusskalorimetrie der Reaktion von Alphahalbhydrat mit Wasser

In Anlehnung an die Einteilung der Stadien der Hydratation von Portlandzement, lassen sich auch für die Hydratation von Halbhydrat unterschiedliche Stadien ableiten:

Präinduktionsperiode, Induktionsperiode, Hauptreaktion und Abklingperiode. Die Präinduktionsperiode endet in diesem Fall nach ca. 10 Minuten, diese Präinduktionsperiode ist im Diagramm blau unterlegt. Nach rund 25 Minuten endet die Induktionsperiode, die durch ein Minimum in der Wärmeentwicklung gekennzeichnet ist. Sie ist im Diagramm gelb unterlegt. Für die Hauptreaktion ist ein starker Anstieg der Wärmeentwicklung typisch, diese Periode ist rot unterlegt. Wie aus dem Namen hervorgeht klingt die Wärmeentwicklung in der Abklingperiode ab. Diese letzte Periode ist grün unterlegt. Diese Methode ist eine integrale Methode. Es ist dabei zu beachten, dass sich endotherme und exotherme Prozesse teilweise aufheben. Auch zwei exotherme Prozesse lassen sich, wenn sie zur gleichen Zeit stattfinden, nicht voneinander trennen. Gleiches gilt für endotherme Prozesse [5].

Hier stellt sich nun die Frage, welche Prozesse im Einzelnen in den Stadien der Reaktion ablaufen. Aus diesem Grunde wurde der Hydratationsverlauf mit Hilfe der Lichtmikrokopie beobachtet und den einzelnen Stadien Bilder zugeordnet.
Zur Lichtmikroskopie wurde eine Messzelle bestehend aus einem Gummiring, welcher mit wasserunlöslichem Schlifffett auf einem Objektträger befestigt wurde und einem ebenso befestigten Deckglas als Deckel. In die Messzelle wird zunächst wenig Halbhydrat und soviel Wasser gegeben, dass keine Luftblasen übrig bleiben.
Hierbei zeigt sich, dass im ersten Stadium der Reaktion Halbhydrat mit Wasser benetzt und gelöst wird wodurch Wärme freigesetzt wird. Die Keimbildung findet im zweiten Stadium parallel zu weiterem Auflösen statt und verbraucht einen Teil der freigesetzten Energie. In der dritten Periode kommt es zu einem weiteren Lösen von Halbhydrat und zum Kristallwachstum des Dihydrates, gegen Ende der Hauptreaktion ist das meiste Halbhydrat aufgebraucht und so wird weniger und schließlich kein Material mehr für die Kristallisation bereitgestellt. Besonders bemerkenswert ist, dass es nur zu Beginn der Reaktion zu einer Keimbildung kommt, es können keine Dihydratkristalle verschiedener Stadien gefunden werden (Abb. 4 bis 7). Diese lassen sich jedoch mit dem Environmental Scanning Elektron Microscope (ESEM) finden, wenn eine Probenpräparation mit Hilfe eines Peltiertisches im Gerät erfolgt. Ergebnisse hierzu finden sich in einem gesonderten Beitrag.

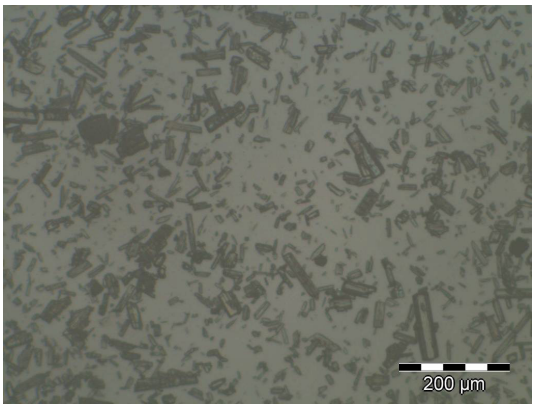


Abb. 4: Reaktion von α-Halbhydrat mit Wasser nach 2 min

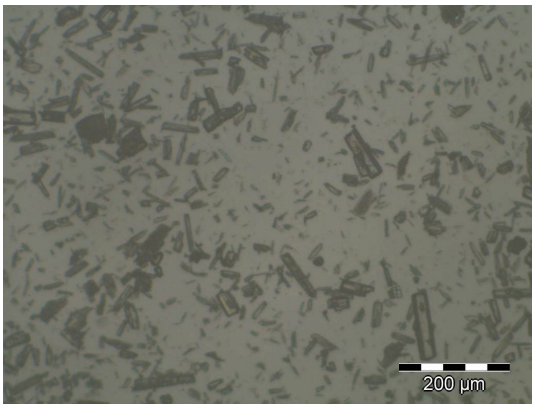


Abb. 5: Reaktion von α-Halbhydrat mit Wasser nach 20 min

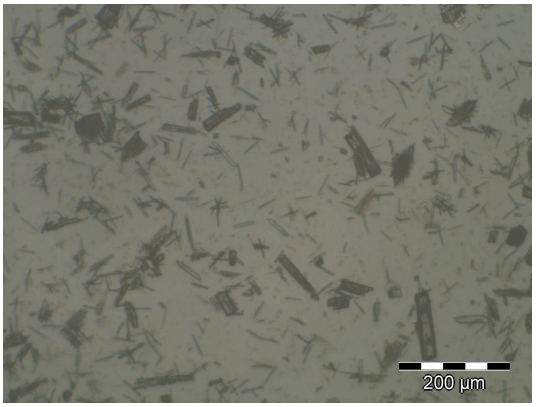


Abb. 6: Reaktion von α-Halbhydrat mit Wasser nach 80 min

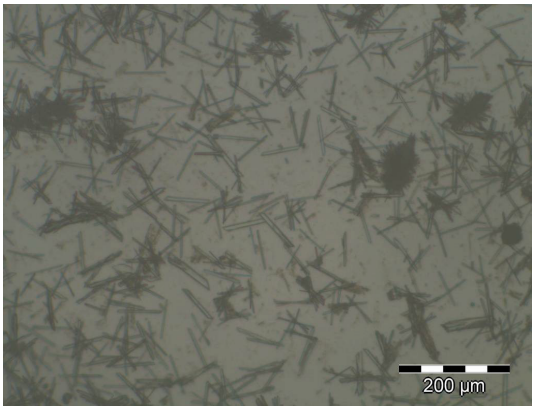


Abb. 7: Reaktion von α-Halbhydrat mit Wasser nach 240 min

Als nächstes wurde die Ionenkonzentration in der Lösung über den Reaktionsverlauf verfolgt um herauszufinden wieso eine Keimbildung nur in den ersten Minuten der Reaktion beobachtet wird. Hierzu können verschiedene Theorien herangezogen werden. Zum einen können Dihydratkristalle durch Alterung an der Halbhydratoberfläche vorhanden sein, dann wird allerdings keine wesentliche Übersättigung benötigt um den Kristallisationsvorgang zu initiieren. Zum anderen kann es sein, dass die gebildeten Keime ab einer kritischen Konzentration soviel Calcium- und Sulfationen zum Wachstum verbrauchen, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates überschritten wird, dann müsste die Konzentration der Ionen nach der Keimbildung auf ein Plateau fallen bis zum Beginn der Abklingperiode, wenn ein Großteil des Halbhydrates aufgebraucht ist. Letztere Interpretation wird durch die Ergebnisse der Ionenchromatographie, die in Abbildung 8 gezeigt werden, gestützt, es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der andere Prozess einen Beitrag leisten kann. Zur Messung wurden 800 Milliliter entionisiertes Wasser mit 20 Gramm Halbhydrat vermischt und zu geeigneten Zeiten Proben der Lösung mit einer Spritze entnommen. Diese Proben wurden gefiltert und das Filtrat umgehend für die Ionenchromatographie verdünnt. Der Schritt von der Probenentnahme zur Verdünnung muss sehr schnell erfolgen, weil selbst im Filtrat eine deutlich übersättigte Lösung bezogen auf Dihydrat vorliegt. Diese Zeit bis zur Verdünnung betrug wenige Sekunden.

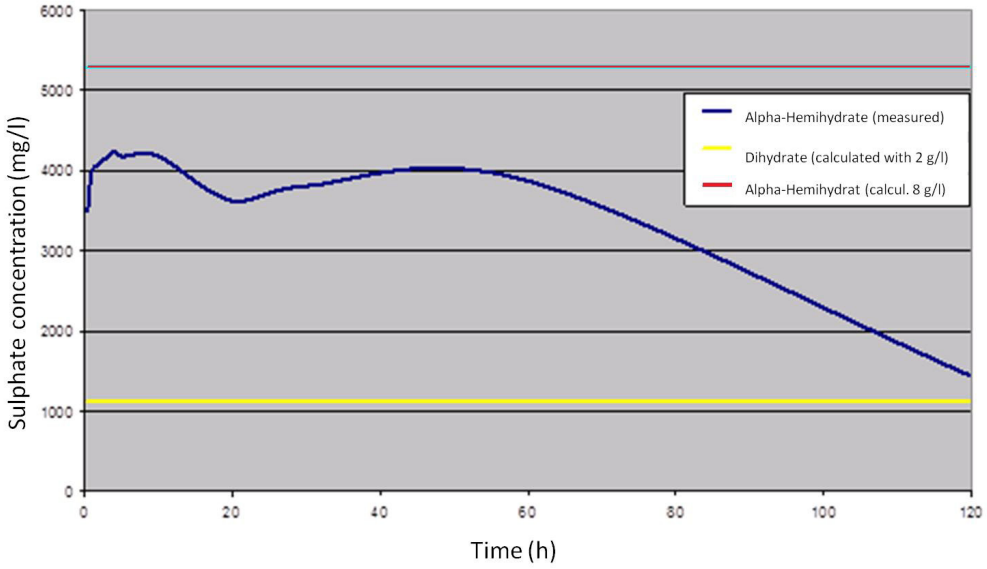


Abb. 8: Sulfationenkonzentration in Lösung mittel Ionenchromatographie

Die Länge des Plateaus hängt wesentlich von der Art des Halbhydrats und seiner Menge ab, der Peak zu Beginn der Reaktion von der Art und der Morphologie des Halbhydrates.

Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass es bei der Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat eine Keimbildung nur in den ersten Minuten der Reaktion eintritt und mit der höchsten Calcium- und Sulfat-Ionenkonzentration in der Reaktionslösung einhergeht. Der Grad der Übersättigung zu diesem Zeitpunkt steuert die Keimkonzentration. Außerdem konnte beobachtet werden, dass wenn die Übersättigung geringer ausfällt die entstehenden Kristalle weniger Verzweigungen aufweisen, das tritt z.B. bei höherer Reaktionstemperatur [4] auf. Damit lässt sich auch erklären, warum das besser „lösliche“ Beta-Halbhydrat oft kleinere und stärker verzweigte Kristalle als Alpha-Halbhydrat erzeugt. Bei sehr schneller Keimbildung ist eine größere Defektdichte zu erwarten.
Es lässt sich auch nachvollziehen, wieso Anhydrit zur Reaktion einen Anreger benötigt und wieso hierzu gern gemahlener Gips oder Kaliumsulfat eingesetzt wird. Kaliumsulfat erhöht das Ionenprodukt und damit die Übersättigung und Gips ermöglich ein Wachstum in leicht übersättigter Lösung (im Ostwald-Miers-Bereich). Der Ostwald-Miersbereich liegt demnach für Dihydrat etwa im Bereich der Löslichkeit von Dihydrat und Anhydrit bei 20°C. Hierzu laufen bereits eingehende Untersuchungen.

Es bleibt bislang offen ob die Keimbildung aus einzelnen Ionen, oder aus, wie von Allmann beschrieben [6, 7], Clustern aus dem Halbhydratgitter entsteht. Hierzu wird im Moment untersucht, wann der Ostwald-Miers-Bereich in einer Lösung aus Halbhydrat

überschritten wird und wann aus einer Mischung von Calcium- und Sulfat-Ionen anderer Salze.

Es bleibt außerdem festzuhalten, dass es sich bei den in der Literatur angegebenen „Löslichkeiten“ der Subhydrate nicht um echte Löslichkeiten im Sinne der Chemie handelt, weil es keine Gleichgewichtslösung von Halbhydrat gibt. Die erreichten Ionenkonzentrationen hängen von der Lösungsgeschwindigkeit der Halbhydrate ab. Diese Lösungsgeschwindigkeiten ihrerseits stehen im Zusammenhang mit der Partikelgröße des Halbhydrates und seiner Defektdichte. Beides ist im Falle von Beta-Halbhydrat höher was die größeren maximal erzielten Ionenkonzentrationen in der Reaktionslösung erklärt.

Literatur

[1] Otto Henning, Dietbert Knöfel; Baustoffchemie Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten; 5. Auflage; Verlag für Bauwesen; Berlin (1997)

[2] Autorenkollektiv; Der Baustoff Gips; 1. Auflage; VEB Verlag Bauwesen; Berlin (1977)

[3] C. Zamponi; Beeinflussung der Gipsmorphologie durch betriebliche Zusätze der Rauchgasentschwefelung bei der Kristallisation im Gel und in Calcit-Suspensionen; Diplomarbeit, Bonn (1997)

[4] C. Pritzel; R. Trettin; Poster: Einfluss Hydratationstemperatur auf die Kristallmorphologie von Calciumsulfathydraten; GDCh Gemeinsame Tagung der Fachgruppen Bauchemie und Lackchemie; Tagungsband Seite 359 bis 360; ISBN-Nr. 978-3-936028-54-6; Koblenz (2008)

[5] C. Pritzel; Dissertation: Calciumsulfathydrate: Reaktionen in wässrigen Medien und Charakterisierung der Produktmorphologie sowie deren Einfluss auf technische Parameter; Siegen (2011)

[6] R. Allmann, W. Dittrich, K. Lehmann, U. Sondermann; Die Kristallisation von Dentalgipsen an der Modelloberfläche; Z. Kristallogr. Suppl. 3 (1991) 6
Allmann Marburger Gipstagung

[7] Denis Gebauer; Nachrichten aus der Chemie; Wie bilden sich Kristalle S.1097 ff. (Nr.11 2013)

Verfasser

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

sakalli@chemie.uni-siegen.de

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

В.Г.Хозин, Н.Н.Морозова, Д.Г.Сагдатуллин

Высокопрочное композиционное гипсовое вяжущее для конструкционных бетонов

Главным конструкционным строительным материалов во всем мире является бетон на портландцементе. Достоинства этого вяжущего трудно переоценить, однако и оно обладает рядом существенных недостатков. Портландцемент медленно твердеет, а его производство высокозатратное и экологически ущербное, поскольку является одним из главных техногенных продуцентов двуокиси углерода. Этих недостатков лишено гипсовое вяжущее, простая малоэнергоемкая и экологичная технология получения которого могла бы превратить его в серьезного конкурента портландцементу. Гипс – технологически почти безупречный материал, быстро твердеет. Однако, полученный гипсовый камень при всех технических, санитарно-гигиенических и экономических преимуществах имеет «генетически» обусловленные конструкционные недостатки – низкие показатели водостойкости и морозостойкости, низкую прочность и большую ползучесть (особенно во влажном состоянии), а стальная арматура в гипсе корродирует. Это очень существенно ограничивает область его применения в строительстве, в основном, декоративно-отделочными и изоляционными материалами и изделиями для воздушно-сухих условий эксплуатации. Изделия наружного применения требуют поверхностной защитной обработки.

Проблема придания гипсу конструкционных свойств давно и широко известна. Главный путь ее решения лежит в превращении воздушного гипсового вяжущего в гидравлическое путем его рецептурной модификации, а именно, смешением с портландцементом и активными минеральными добавками (АМД), что было предложено еще в 30-40-х годах прошлого века Волженским А.В. и его школой [1]. Наиболее эффективным достижением на этом пути являются гипсоцементнопуццолановые (ГЦПВ) и гипсошлакопуццолановое (ГШПВ) вяжущие. Дальнейшим развитием направления стали водостойкие композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) [2]. Однако, до сих пор нет гипсовых

вяжущих для получения бетонов, равноценных по прочности, водостойкости и долговечности цементным бетонам.

В нашем докладе речь пойдет о дальнейшей модификации гипсоцементного вяжущего, с целью повышения его прочности и водостойкости.

Известно [3], что минеральные добавки для КГВ должны иметь активность по поглощению оксида кальция не менее 200 мг/л. Это обеспечивает образование нерастворимых и прочных низкоосновных гидросиликатов кальция при твердении затворенного водой композиционного гипсоцементного вяжущего. Безусловно, важным фактором является водопотребность пуццолановых добавок (АМД), которая зависит от величины их адсорбционной активности и удельной поверхности. Поэтому нами выбор вида АМД основывался на их минеральном и химическом составах и удельной поверхности.

Для экспериментов были взяты: микрокремнезем (МК) – отход производства ферросилиция, биокремнезем (БК) и золошлаковый отход (ЗШО), которые в своем составе содержат аморфный SiO_2, способный вступать в реакцию с CaO. Кроме того, был использован природный цеолитсодержащий мергель (ЦСП)-основообразующим минералом которого является клиноптилолит (его содержание 28-32%). Последний относится к высококремнистым минералам (Si/Al=4 и более).

Удельная активность минеральных добавок обеспечивается не только их химическим составом, но и дисперсностью. Результаты оценки пуццолановой активности выбранных добавок по кинетике поглощения CaO в течение 30 суток при 20 ^{0}C представлены на рис.1.

Как видно из рис.1, по активности (поглощению CaO через 30 суток) добавки располагаются в следующем «убывающем» ряду: МК (448,5 мг/л), ЦСП (404,4 мг/л), БК (395 мг/л), молотый золо-шлаковый отход – ЗШО (102 мг/л).

Их удельная активность, приходящаяся на единицу поверхности ($S_{уд.акт.}=(A_{CaO}/S_{уд})\cdot 100\%$), представлена в табл.1.

Показательно, что наибольшей удельной активностью отличаются не МК и БК, почти целиком (более 90%) состоящие из аморфного кремнезема, а

многокомпонентные добавки ЗШО и ЦСП, в которых содержание SiO_2 составляет менее 50%.

Далее была оценена активность добавок по поглощению CaO гипсоцементном вяжущем на 7 сутки. Результаты представлены на рис.2.

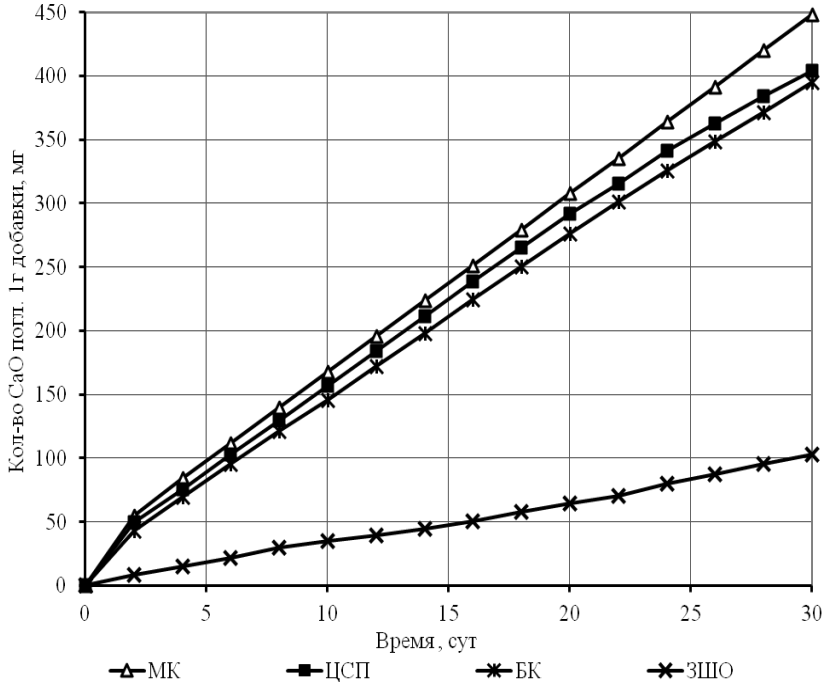


Рис.1

Активность АМД по связыванию CaO из насыщенного раствора $Ca(OH)_2$

Таблица 1- Удельная пуццолановая активность минеральных добавок

Маркировка добавка	Удельная поверхность добавки $S_{уд}$, см²/г	Удельная активность добавки ($S_{уд.ак}$), %
МК	48051	0,93
ЦСП	17286	2,34
БК	100000	1,49
ЗШО	3457	2,97

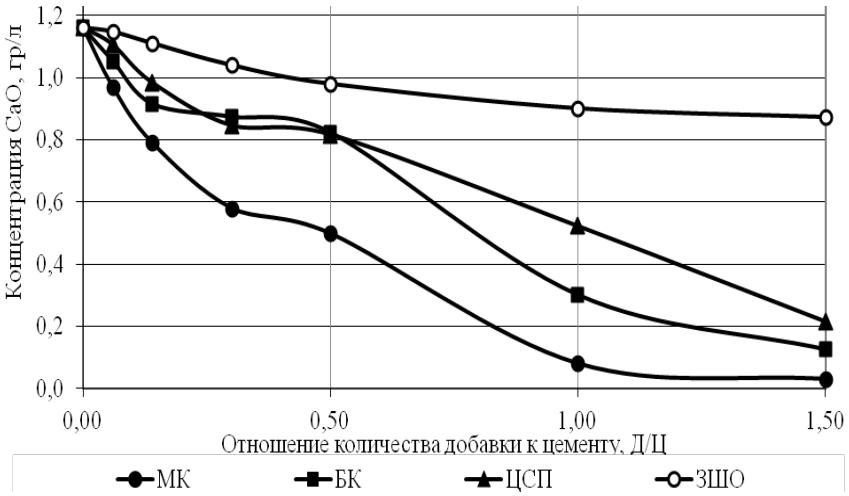


Рис.2

Влияние количества АМД на связывание CaO из водного раствора «Гипс-Цемент» на 7 сутки

Видно, что наиболее активными добавками являются МК, БК и ЦСП. Пригоден в качестве АМД в композиционном гипсовом вяжущем и ЗШО.

Активность и содержание АМД очень важны, как и их строгое дозирование. Известно [3], что концентрация CaO должна быть не выше 1,1 г/л и не ниже 0,85 г/л соответственно через 5 и 7 суток (в Германии для этих целей рекомендуется методика, изложенная в TGL 28104/01), что учтено нами при определении состава высокопрочного КГВ.

Другим важным показателем минеральных добавок в высокопрочном КГВ является их водопотребность (рис.3).

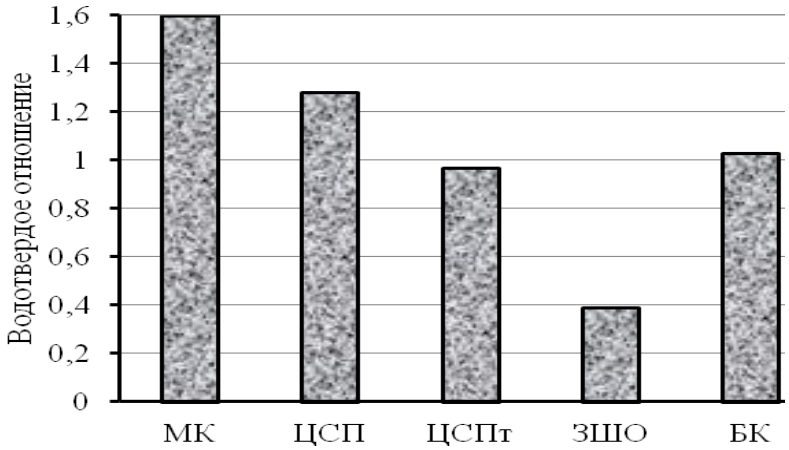


Рис.3

Водопотребность минеральных добавок

Водопотребность исследованных минеральных добавок снижается с уменьшением их удельной поверхности. Высокая водопотребность ЦСП связана с особенностью структуры ее основного минерала-клиноптилолита. Термообработка ЦСП при 600 ^{0}С привела к снижению водопотребности на 25%, несмотря на рост дисперсности (рис.4 и 5). ЗШО, имея малое В/Т, характеризуется невысокой пуццолановой активностью.

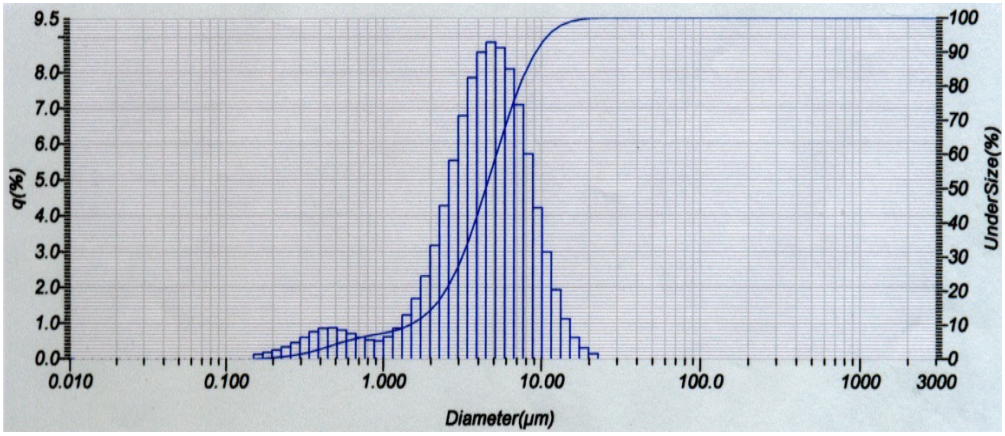


Рис.4

Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц природной ЦСП

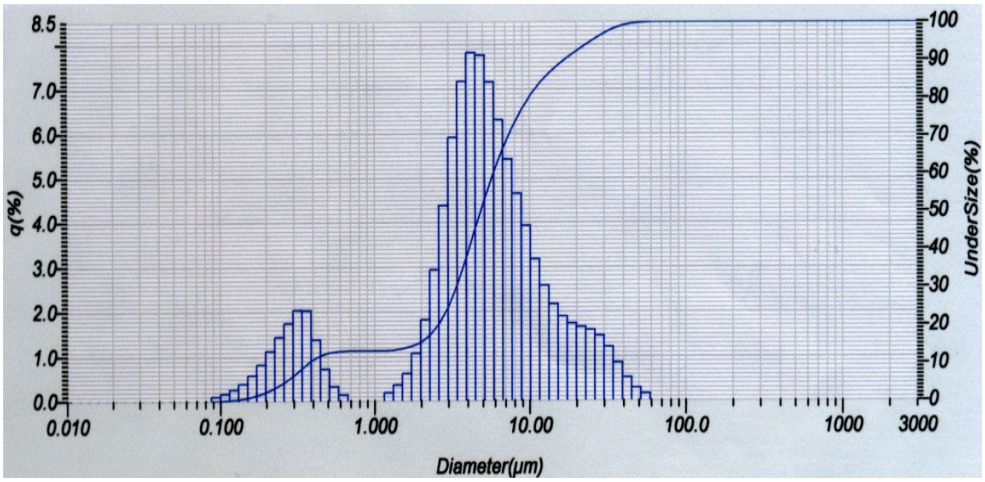


Рис.5

Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц ЦСПт (термообработана при 600 ^{0}С)

Исходя из вышеизложенного, в качестве АМД для композиционного гипсового вяжущего была выбрана бинарная смесь, состоящая из 25% ЦСП-т и 75%МК, пуццолановая активность которой характеризуется 453 мг/л поглощения CaO (30 суток).

Учитывая высокое пластифицирующее действие гиперпластификатора Melflux 2461F на цементное и гипсовое тесто, а лигносульфоната ЛСТ – на водную

суспензию минеральной добавки, была использована смесь этих пластификаторов, обеспечивающая и высокую подвижность затворенного водой КГВ, и необходимую жизнеспособность теста, что характеризовалась расплывом по Суттарду 160-190 мм и временем начала схватывания не менее 20 мин. (табл.2).

Таблица 2- Свойства КГВ с комплексными химическими добавками

Количество пластификаторов, %		В/Т	Время начала схватывания, мин	Прочность на 7 сутки твердения и после сушки до постоянной массы, МПа
Melflux 2461 F	ЛСТ			
0,5	0	0,25	10	54,5
	0,15	0,24	10	54,6
	0,3	0,24	14	60,8
	0,4	0,24	18	66,5
	0,5	0,23	22	67,7
0,8	0	0,21	20	61,2
	0,15	0,21	24	68,8
	0,3	0,21	35	70,5
	0,4	0,208	51	74,6
	0,5	0,205	63	88,3

В результате использования комплексного пластификатора (Melflux+ЛСТ) достигается высокая подвижность смеси с необходимым замедлением начала схватывания без снижения прочности. Исходя из технико-экономических соображений (высокая цена Melflux и низкая - ЛСТ) для пластификации КГВ с бинарной АМД взято соотношение Melflux и ЛСТ 0,5%:0,4% от массы вяжущего.

Разработанные составы высокопрочного КГВ с бинарными АМД обладают повышенной стойкостью к попеременному замораживанию и оттаиванию, имея марку по морозостойкости F150÷200 ; водопоглощение 1,4÷ 2,8% по массе, коэффициент размягчения 0,9- 0,95, линейное расширение не более 0,05% и усадку – не более 0,1%.

Кинетика набора прочности разработанного нами оптимального состава высокопрочного КГВ при твердении в нормально-влажностных условиях (кривая 1), на воздухе (кривая 2) и в воде (кривая 3) в течение 180 суток описывается типичными кривыми, практически совпадающими друг с другом (рис.6).

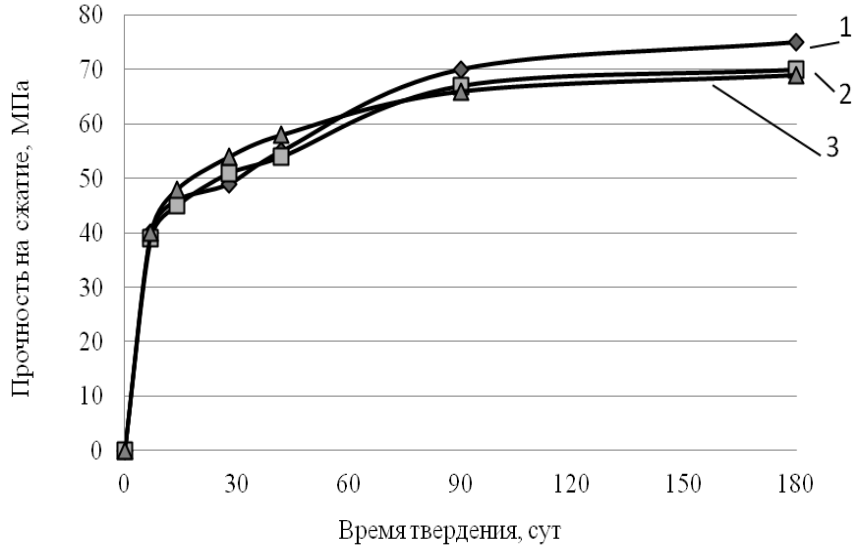


Рис.6

Изменение прочности КГВ в разных условиях твердения в течение 180 суток

Разработанное композиционное гипсовое вяжущее было использовано в изготовлении тяжелого бетона с различным его расходом: 300 кг/м^3 (кривая 1), 400 кг/м^3 (кривая 2) и 600 кг/м^3 (кривая 3). Кинетика набора прочности этих бетонов представлена на рис.7 соответственными кривыми 1, 2, 3.

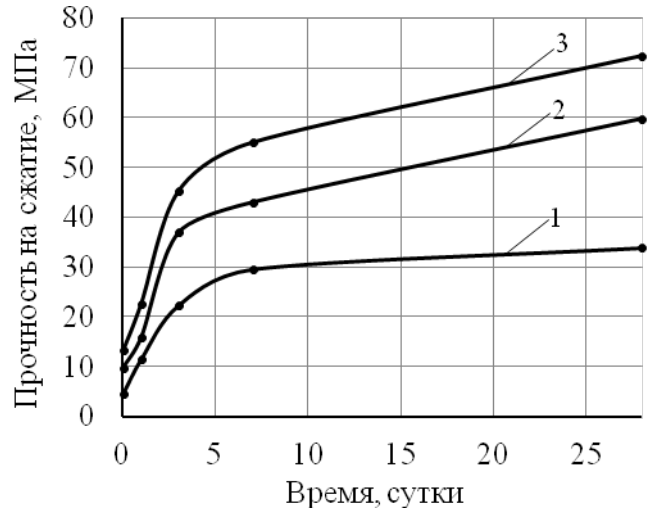


Рис.7

Кинетика набора прочности тяжелого бетона на высокопрочном КГВ в нормальных условиях твердения при разном расходе вяжущего на 1 м^3 бетонной смеси (1 – 300 кг/м^3, 2 – 400 кг/м^3, 3 – 600 кг/м^3)

Таким образом, с использованием высокопрочного КГВ могут быть получены тяжелые бетоны марок от М300 до М700, быстротвердеющие в нормальных условиях, пригодные для изготовления несущих строительных конструкций, себестоимость которых может быть снижена, как за счет меньшей стоимости КГВ по сравнению с ПЦ, так и ввиду сокращения технологического цикла и, тем самым, количества форм, а также устранения процесса термообработки изделий.

Литература

/1/ Волженский, А.В.: Производство известково-гипсовых смесей и повышение их водоустойчивости. // Промышленность строительных материалов, 1940, №10-11.- С. 43-49.

/2/ Ферронская, А.В., Коровяков, В.Ф., Чумаков, Л.Д., Иванов, СВ.: Композиционные гипсовые вяжущие. - Материалы научно- технической конференции: "Научно- технический прогресс в технологии строительных материалов". - Алма-Ата, 1990.- С. 20-22.

/3/ Ферронская, А.В.: Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. -М.: Стройиздат, 1984. - 256 с.

Резюме

Проблема придания гипсу конструкционных свойств (прочности, водостойкости, морозостойкости др.) известна давно. Единственно верный путь ее решения лежит в превращении воздушного гипсового вяжущего в гидравлическое путем рецептурной модификации, а именно, смешением с портландцементом и активными минеральными добавками (АМД) пуццоланового действия.

Цель нашей работы – получить гипсоцементопуццолановое вяжущее, способное быстро твердеть в воздушных условиях и во влажной атмосфере, превращаясь при этом в прочный, водостойкий и морозостойкий камень (аналогичный по свойствам камню из портландцемента).

В качестве АМД были взяты:

- МК – микрокремнезем (отход производства ферросилиция);
- БК – биокремнезем (из диатомита);
- ЦСП – цеолитсодержащая горная порода – природный мергель;
- ЗШО – золошлаковые отходы теплоэнергетики.

Активность добавок оценивалась по связыванию CaO из насыщенного раствора извести. Наибольшую активность имеют МК, ЦСП и БК, меньшую – ЗШО. Однако, удельная активность (отнесенная к единице поверхности порошков) оказалась большей у ЦСП и ЗШО. В первом случае – это объясняется высокоактивным компонентом ЦСП – минералом клиноптилолит. Однако, в водном растворе «гипс-портландцемент» ЗШО проявляет наименьшую активность по связыванию CaO.

Для снижения водопотребности высокоактивной ЦСП ее подвергли термообработке (обжигу) при 600 ^{0}C, что привело к изменению дисперсного состава ее порошка (увеличению доли тонкодисперсной фракции на кривых РЧР – распределению частиц по размерам) и уменьшению водопотребности. Для модификации гипсоцементного вяжущего была взята бинарная АМД, состоящая из МК и термообработанной ЦСП (ЦСП-т). С целью снижения водопотребности полученного КГВ (композиционного гипсового вяжущего) была использована смесь гиперпластификатора Melflux 2461F с лигносульфонатом в соотношении 0,5:0,4 (%), которая обеспечивала подвижность теста в пределах 160-190 мм по Суттарду и время схватывания не менее 20 мин.

Разработанные составы высокопрочного КГВ с бинарными АМД обладают повышенной стойкостью к попеременному замораживанию и оттаиванию, имея марку по морозостойкости F150÷200 ; водопоглощение 1,4÷2,8% по массе, коэффициент размягчения 0,9-0,95, линейное расширение не более 0,05% и усадку – не более 0,1%.

Кинетика набора прочности разработанного нами оптимального состава высокопрочного КГВ при твердении в нормально-влажностных условиях, на воздухе и в воде в течение 180 суток описывается типичными для цементных вяжущих кривыми, практически совпадающими друг с другом.

Разработанное композиционное гипсовое вяжущее было использовано в изготовлении тяжелого бетона с различным его расходом 300 кг/м^3, 400 кг/м^3 и 600 кг/м^3, твердение которого в нормальных условиях отличается быстрым набором прочности (до 60%) в первые двое суток.

Таким образом, с использованием высокопрочного КГВ могут быть получены тяжелые бетоны марок от М300 до М700, быстротвердеющие в нормальных условиях, пригодные для изготовления несущих строительных конструкций, себестоимость которых может быть снижена, как за счет меньшей стоимости КГВ по сравнению с ПЦ, так и ввиду сокращения технологического цикла и, тем самым, количества форм, а также устранения процесса термообработки изделий.

V.Khozin, N.Morozhova, D.Sagdatullin

Hochfeste Kompositionsbindemittel für Konstruktionsbetone

Das Problem des Zugebens dem Gips von Konstruktionseigenschaften (Festigkeit, Wasserbeständigkeit, Frostbeständigkeit) ist schon seit langem bekannt. Der einzige richtige Weg, dieses Problem zu lösen ist in der Verwandlung vom Gipsbindemittel in das hydraulisches Bindemittel durch Modifikation der Bestandteile und nämlich durch Vermischung des Portlandzements und aktiven mineralischen Zusätzen (AMZ) der puzzolanischen Wirkung.

Das Ziel unserer Arbeit , das gipspuzzolanische Bindemittel zu erhalten, das in den Luftbedingungen und in der feuchten Atmosphäre fähig ist, schnell zu erhärten, und es wird dabei zum festen wasserbeständigen und frostbeständigen Stein (nach den Eigenschaften gleichartig dem Stein aus Portlandzement).

Als (AMZ) sind genommen:

- MS- Mikrosiliziumdioxid (Abfall der Produktion des Eisensiliziums)
- BS- Biosiliziumdioxid (aus dem Diatomit)
- ZEG- Zeolith enthaltender Gestein-Naturmergel
- ASA- Abfälle der Kraftwärmeindustrie , die Asche und Schlacke enthalten

Die Aktivität der Zusätzen wurde nach der Verbindung CaO aus der gesättigten Lösung von Kalk bewertet. Die größte Aktivität haben MS, ZEG und BS , weniger ASA. Jedoch wurde spezifische Aktivität (die Einheit zur Fläche der Oberfläche der Pulver) größer als bei ZEG und ASA. Im ersten Fall kann man das erklären durch den hochaktiven Komponenten ZEG – Mineral Klinoptilolith. Jedoch hat ASA in der Wasserlösung "Gips-Portlandzement" die wenigste Aktivität in der Bindungsaktivität CaO.

Für die Senkung des Wasserbedarfs der hochaktiven ZEG wurde ZEG Wärmebehandlung (Brennen) bei der Temperatur 600°C untergezogen, das führte zur Veränderung der zerstreuen Zusammensetzung des Pulvers (zur Vergrößerung des Anteils der fein dispergierten auf den Kurven von PGV- Partikelgrößenverteilung) und zur Verringerung des Wasserbedarfs. Für die Modifikation des Gipszementbindemittel wurde binär AMZ aufgenommen, der aus MS und wärmebehandelndem ZEG (ZEG-W) besteht. Mit dem Ziel der Verringerung des Wasserbedarfs des erhaltenen Kompositionsgipsbindemittels (KGB) wurde die Mischung von Hyperweichmacher

Melflux 2461F mit dem Lignosulfonat im Verhältnis 0,5:0,4% ausgenutzt , die die Mobilität des Teigs innerhalb von 160-190mm nach Suttard und Abbindezeit mindestens 20 Min. gesichert hat.

Die entwickelten Zusammensetzungen des KGB mit binären AMZ besitzen erhöhte Beständigkeit zum wechselnden Einfrieren und Auftauen, dabei ist die Marke nach der Frostbeständigkeit F150–200, Wasserbedarf 1,4-2,8% nach der Masse, Koeffizient der Erweichung 0,9-0,95, lineare Ausdehnung nicht mehr als 0,05% und Schrumpfung nicht mehr als 0,1%.

Die Festigkeitsvergrößerung der optimalen Zusammensetzung vom hochfesten KGB bei der Erhärtung unter den normalen feuchten Bedingungen in der Luft und im Wasser im Laufe von 6 Monaten, die wir entwickelt haben, wird beschrieben als typisch für Zementbindemittel durch Kurven, die praktisch miteinander übereinstimmt sind.

Das entwickelte Kompositionsgipsbindemittel wurde bei der Herstellung des Schwerbetons mit den verschiedenem Verbrauch von 300 kg/m^3, 400 kg/m^3 und 600 kg/m^3 ausgenutzt, dessen Härtung sich unter den normalen Bedingungen durch die Festigkeitsvergrößerung (bis 60%) in den ersten 48 Stunden unterscheidet.

Zusammenfassung

Mit der Nutzung des hochfesten KGB können Schwerbetone von Marken M300 bis M700 erhalten werden, die unter den normalen Bedingungen schnell erhärtet werden und, die für die Herstellung der tragenden Baukonstruktionen geeignet sind. Ihre Selbstkostenwert kann abgesenkt werden, sowohl aufgrund des niedrigeren Kostenwerts im Vergleich zu dem Portlandzement, als auch aufgrund der Verkürzung des technologischen Zyklus und damit Anzahlform, sowie die Beseitigung des Prozesses der Wärmebehandlung der Erzeugnisse.

Захарченко П.В., Гавриш А.М., Калугина О.Н.

Повышение качества изделий и материалов на основе гипса путем модификации их структуры

Тесное сотрудничество науки и бизнеса в строительной отрасли позволяют решать актуальные задачи как для производственного сегмента, так и маркетинговые проблемы строительного рынка Украины. Уже 10 лет научные сотрудники кафедры товароведения и коммерческой деятельности в строительстве Киевского национального университета строительства и архитектуры выполняют научные исследования, связанными с изучением ситуации на рынке, состоянием конкурентной среды, тенденций и факторов развития. Изучаются материалы и изделия, представленные на отечественном и зарубежных рынках, создаются и продвигаются новые современные технологии, необходимые украинскому потребителю [1, 2].

В докризисный период ускоренные темпы строительства во многих странах мира подогревались перенасыщением финансовых рынков и спекуляциями на рынках недвижимости. При этом четко проявились новые тенденции в методах, способах и видах строительства, которые в свою очередь вызвали повышенный спрос на некоторые строительные материалы и изделия, и в том числе на системы сухого строительства. Таким образом, последние два десятилетия сухое строительство развивалось довольно быстрыми темпами. По оценкам испытательного центра деревянного и сухого строительства (Versuchsanstalt für Holz – und Trockenbau (VHT)) в г. Дармштатт (Германия) прирост сухого строительства по сравнению с другими способами строительства был одним из самых высоких - более 30%.

С помощью сухого строительства можно решить достаточно много задач. Кроме традиционной облицовки стен и потолков, а также устройства перегородок, возможно существенно повысить огнезащиту строительных конструкций. Традиционно способы огнезащиты строительных конструкций по технологическому принципу классифицируются на конструктивные, химические и с помощью теплозащитных экранов (рис. 1.1)[3].

Рис.1 Способы огнезащиты конструкций

В качестве конструкционной противопожарной облицовки могут использоваться следующие типы плитных материалов:

- огнезащитные плиты на основе цемента;
- плиты из силиката кальция;
- плиты из вермикулита;
- плиты из минерального волокна;
- гипсоволокнистые листы, огнестойкие гипсокартонные листы и специальные противопожарные листы на основе гипса.

Рынок огнезащитных плитных материалов в Украине в настоящее время был в представлен продукцией заводов «Кнауф», Украина(гипсокартонные листы), «Укрвермикулит» (теплоизоляционные плиты на основе вермикулита), «PromatGmbH», Германия (силикатные плиты «Promatect»), «Lafarge Gips», Польша (гипсокартонные листы), «А+В Украина» (огнезащитные плиты «Экопласт»).

Немецкая компания Кнауф на украинском рынке строительных материалов предлагает следующие виды плит с повышенными показателями прочности и огнестойкости: ГКЛО, ГКЛВО, Кнауф «Фаерборд», Кнауф «Диамант». При этом в Украине производят ГКЛО, ГКЛВО, и Кнауф «Диамант», а остальные – импортируются. Поэтому потенциал отечественного производства материалов с улучшенными противопожарными характеристиками достаточно высок[4].

Учитывая высокую эффективность использования гипсокартонных листов в качестве противопожарной облицовки, следует отметить, что для производства ГКЛО вместе со специальным картоном и определенными добавками традиционно используется стеклоровинг. Однако устойчивость к огню базальтового волокна почти вдвое больше по сравнению с стеклоровингом. Специалистами КНУСА была предложено замещение стеклоровинга на базальтовое волокно в процессе производства гипсокартонных огнестойких

листов. Для проведения данного исследования была использована фибра (базальтовое волокно ЖБТР - Жгут Базальтовый Технический Рубленный) Беличанського завода «Теплозвукоизоляция» (Украина, Киевская область), что имеет соответствующие технические условия и заключение санитарно-гигиенической экспертизы. Следует отметить, что базальтовое волокно относится к несгораемым материалам, которые не выделяют токсичных веществ. При перемешивании с гипсовым вяжущим базальтовое волокно равномерно распределяется по всему объему смеси и армирует ее. Использование базальтовой фибры позволяет избежать трудоемких операций по армированию. Фибра может добавляться в раствор на стадии замешивания или в готовый раствор. В результате проведенной исследовательской работы на кафедре ТКД КНУСА, была установлена возможность повышения предела огнестойкости при замене рубленого стекловолокна на базальтовое (патент Украины № 92404 от 25.10.10 "Сырьевая смесь для производства гипсовых изделий с повышенными огнестойкими характеристиками").

Другим актуальным направлением исследований является создание эффективных огнестойких отделочных материалов с использованием активных минералов с высокой сорбционной и ионообменной способностью. Такими минералами являются разнообразные сорбенты, которые широко используются в нефтеперерабатывающей и газовой промышленности. При изучении структуры и свойств различных сорбентов выбор был остановлен на ионообменных сорбентах, а именно природных цеолитах. Повышение огнестойкости гипсокартонных листов достигается за счет введения в структуру гипсового сердечника дисперсного наполнителя, что оптимизирует структуру гипсового камня и позволяет увеличить время сопротивления воздействию пламени при использовании ГКЛ в качестве ограждающих конструкций облицовки. В качестве модификатора сердечника ГКЛ использовали молотый порошок природных цеолитов украинских месторождений, который вводили в гипсовое вяжущее для улучшения свойств и специальных характеристик листов. Цеолит на 80 процентов состоит из окислов кремния, имеет хорошо ограненные кристаллы с размерами частиц от микрона до нескольких сантиметров, его относят к трехмерным кристаллическим структурам, которые имеют однородные поры молекулярных размеров. Из-за разветвленной системы каналов, которые пронизывают структуру цеолитов, их называют молекулярными ситами. Общая химическая формула цеолитов $Me_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me - катион щелочного металла, а n - его валентность.

Удельную поверхность цеолитов выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объему или массе. Удельная поверхность пропорциональна дисперсности или обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы. От величины удельной поверхности зависят поглощающая способность адсорбентов, эффективность

твердых катализаторов, свойства фильтрующих материалов. Удельная поверхность активированного угля составляет 500-1500, цеолитов до 1100, силикагелей - до 800, макропористых ионообменных смол - не более 70, а диатомитовых носителей для газожидкостной хроматографии - менее 10 $м^2/г$.

Традиционно считается, что обмен основаниями в цеолитах определяется наличием каналов в их структурном каркасе. Таким же образом ионы Na и K слабо связаны в кристаллической структуре и способны свободно перемещаться в системе гипс-цеолит. При этом они выступают активизаторами твердения и способствуют образованию более совершенной структуры.

Химический состав цеолита, используемого в экспериментах, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Средний химический состав цеолитов Сокирнянского месторождения (Закарпатская обл., Украина)

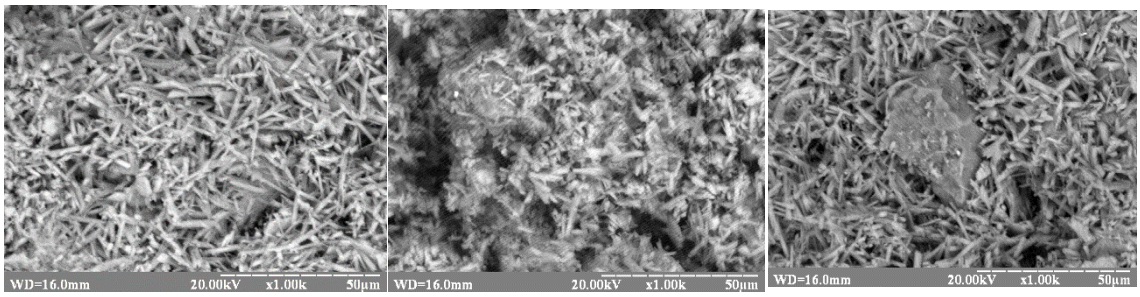
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5
66,89...68,89	12,3…12,79	0,88...0,91	2,06...2,11	0,64...1,39	0,08...0,14	0,044…0,133

В 2010-2012 гг. были проведены исследования по определению оптимального состава гипсового сердечника и изучалось влияние добавки цеолита на физико-механические характеристики гипсового камня. Учитывалось, что введение дополнительного количества воды с цеолитом, имеющего высокую внутреннюю пористость, в состав сердечника гипсокартонной плиты позволяет увеличить время дегидратации гипсового камня при воздействии высоких температур. Были определены факторы, позволяющие получить качественное гипсовое вяжущее сердечника с повышенной огнестойкостью. Для этого использовали математическое планирование эксперимента, с помощью которого изучалось влияние эфиров крахмала в качестве водоудерживающей добавки на процессы удобоукладываемости смеси, цеолита, который выступал в роли водосодержащей добавки и отдавал воду в гипсовый раствор в процессе твердения и при нагревании, и водотвердого отношения на физико-технические характеристики гипсового камня.

Полученные результаты показали, что введение цеолита существенно повышает прочностные показатели без существенного увеличения влажности образцов. Было установлено, что введение цеолита в гипсовую смесь в объеме 10-15% на 12-20% увеличивает содержание влаги в образцах, что позволяет увеличить их огнестойкость[5].

В лаборатории физико-механических методов анализа Киевского политехнического института были проведены исследования микроструктуры гипсового камня заводского состава и с добавкой цеолитов.

Микроструктура исследуемых образцов гипса была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе РЕМ 106И. Регистрация изображения произведена при остаточном давлении в камере электронного микроскопа 40-80 Па в отраженных электронах и представлена на рис.2.



а) **б)** **в)**

Рис. 2 *а) – электронномикроскопическое изображение микроструктуры гипсового камня без добавки;*
б)-электронномикроскопическое изображение микроструктуры гипсового камня с добавкой цеолита (7%);
в)-электронномикроскопическое изображение микроструктуры гипсового камня с добавкой цеолита(15%).

Анализ данных фотографий показывает что микроструктура межпоровых перегородок гипсового камня с добавкой цеолита сильно отличается от структуры образцов гипсового камня без добавки. Она характеризуется большим размером кристаллов, однородностью и характером закристаллизованости. Для микроструктуры межпоровой перегородки образца, представленного на рис. 2б, 2в, характерно наличие продуктов гидратации пластинчатого и игольчатого типов с размерами кристаллов 12-15мкм, равномерно распределенных в пределах межпорового пространства, а морфология частичек продуктов гидратации образца представленного на рис. 2а близка к пластинчатой (размеры пластин≈10 мкм). Наличие большого количества дисперсных переплетенных и сросшихся частиц продуктов гидратации, сходящихся к общему центру кристаллизации дает возможность утверждать о более высоких механических характеристиках образца представленного на рис. 2в по сравнению с структурой образцов, представленных на рис. 2а.

Внутреннее строение, образцов гипсового камня изучался с помощью исследования структурно-фазового состава и кристаллического строения продуктов гидратациина молекулярно-ионном уровне. Был выполнен комплекс современных физико-технических методов исследования: электронная микроскопия, термография, рентгенофазовый анализ.

Фазовый состав новообразований в образцах гипсового камня определен методом рентгенофазового анализа. Съемка была проведена на дифрактометре ДРОН-3М в излучении медного анода в дискретном режиме регистрации при напряжении 30 кВ, тока 10…20мА и диапазоне углов $2\Theta=10\ldots60^0$.

На рисунках приведены дифрактограмы образцов гипсового камня контрольного состава и с добавкой цеолита.

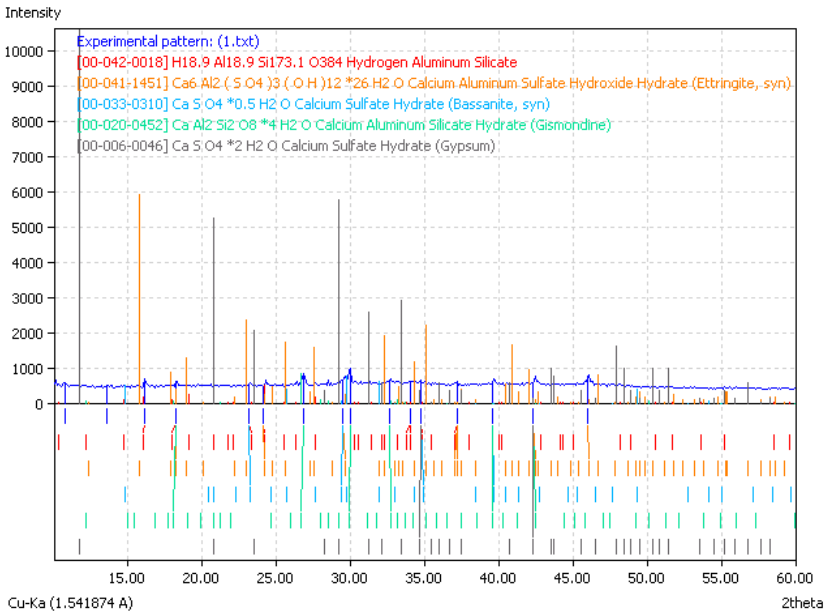


Рис.3 Рентгенограмма образца гипсового камня без добавки

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 5), фазовый состав представлен следующими составляющими: Hydrogen Aluminim Slicate H18.9Al18.9Si173.1O384 [00-042-0018], Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate $Ca_6Al_2(SO)_43(OH)_{12}x26H_2O$ [00-041-1451], Calcium Sulfate Hydrate (Bassanite, syn) $CaSO_4x0.5H_2O$[00-033-0310], Calcium Aluminum Silicate Hydrate (Gismindine) $CaAl_2Si_2O_4x4H_2O$[00-020-0452], Calcium Sulfate Hydrate $CaSO_4x2H_2O$ [00-006-0046] (*прикладной программный пакет* PDF-2 Powder Diffraction File).

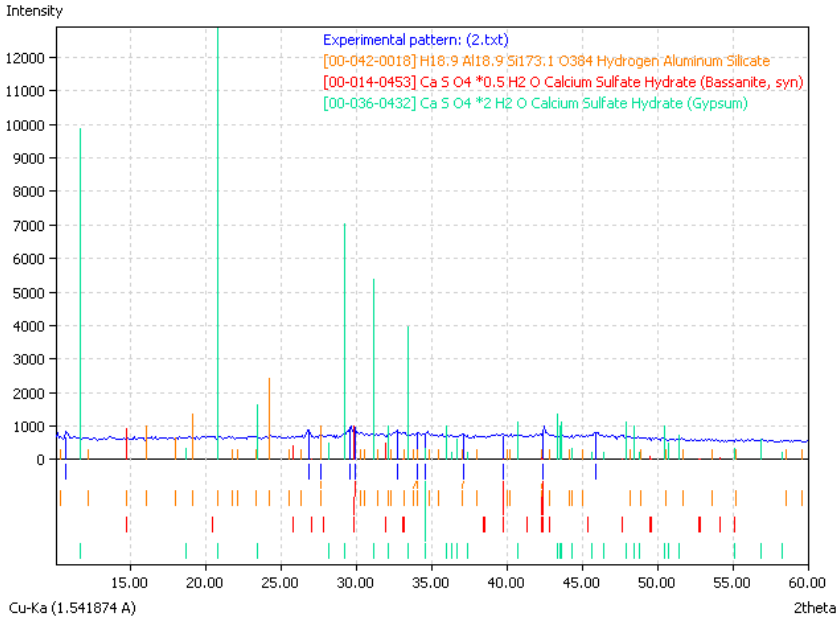


Рис. 4 Рентгенограмма образца гипсового камня с добавкой цеолита

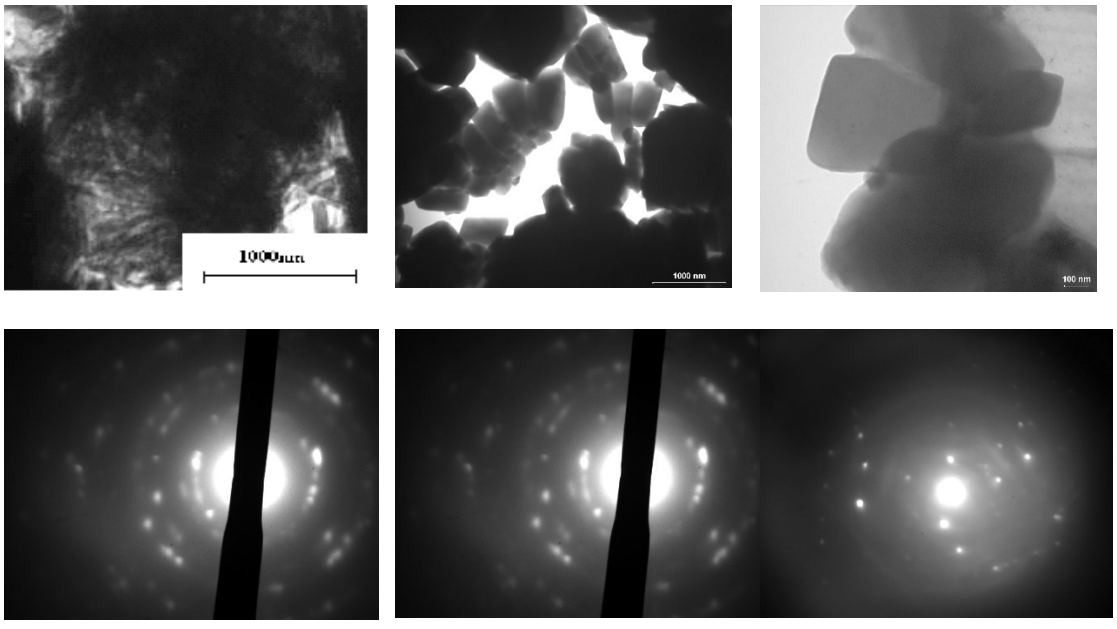
Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 7), фазовый состав представлен следующими составляющими: Hydrogen Aluminim Silicate

H18.9Al18.9Si173.1O384 [карточка 00-042-0018], Calcium Sulfate Hydrate (Bassanite, syn) $CaSO_4x0.5H_2O$[карточка 00-014-0453], Calcium Sulfate Hydrate (Gypsum) $CaSO_4x2H_2O$ [00-036-0432].

Исследование тонкой кристаллической структуры, полученных образцов проведено методом трансмисионной электронной микроскопии (ТЕМ125К) при ускоряющем напряжении 100В в светлопольном, темнопольном и микродифракционном режимах работы. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры, исследуемых образцов получены при электронно - оптических увеличениях – х13000-280000 крат, длина камеры электронографа при получении дифракционных картин 220 мм. Регистрация электронно - микроскопических изображений проведена при помощи системы анализа изображения САИ-001. Моделирование теоретических и расчет полученных дифракционных картин проведены с помощью прикладного программного пакета difracto-6.18/c.

Пробами для электронно-микроскопического исследования служили соскобы соответствующих образцов гипсового камня, размещенные на сетке для электронно-микроскопических исследований с предварительно нанесенной углеродной репликой (с отверстиями). В процессе исследования стол объектодержателя микроскопа охлаждался жидким азотом для предотвращения повреждений объекта электронным пучком.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ125К) в образце гипсового камня стандартного состава (без добавки цеолита) установлено наличие в межпоровом пространстве игольчатых монокристаллических продуктов гидратации $CaSO_4$ x $2H_2O$ фаз с размерами порядка 30нм, соответствующее светлопольное изображение и микродифракция приведены на рис 7.



а) **б)** **в)**

Рис. 5Светлопольное изображение и соответствующая микродифракция

а) – гипсового камня без добавки;

б)- гипсового камня с добавкой цеолита (7%);
в)- гипсового камня с добавкой цеолита(15%).

Исследования проведенные с помощью просвечивающего и сканирующего (рис.5) электронных микроскопов показали существенные морфологические различия в структуре гипсового камня контрольного состава и с добавкой цеолита. В обоих случаях структура затвердевшего гипса достаточно однородна. Кристаллы двугидрата имеют случайную ориентацию и образуют трехмерную решетку. В то же время в экспериментальном составе микроструктура представлена крупными призматическими кристаллами двугидрата, которые имеют более совершенную кристаллографическую огранку.

Образование зародышей кристаллов двугидрата $CaSO_4$ начинается на поверхности кристаллов полугидрата. Вводимая в твердеющую систему добавка дисперсного цеолита на начальном этапе активирует процессы кристаллообразования двугидрата за счет перехода в раствор ионов К и Na, создающих места локального пресыщения, а в последующем работает, как донор, отдавая в твердеющий раствор необходимое количество воды. На всех этапах твердения добавка цеолита интенсифицирует протекающие процессы, что характеризуется повышенной прочностью в раннем возрасте, а в более поздние сроки (сухое состояние) кинетика набора прочности мало отличается от контрольного состава. Это может быть связано активизацией рекристаллизационных процессов, приводящих к возникновению крупных совершенной огранки кристаллов двугидрата, имеющих меньше контактов друг с другом (рис. 5в).

Анализируя полученное темнопольное изображение можно утверждать, что данные пластинчатые новообразования являются поликристаллическими сростками, в состав которых входят плоские и игольчатые кристаллы.

Одновременно наблюдается формирование тонкопластинчатых (слоистых) кристаллов с размерами порядка 5-10 нм (соответствующее светлопольное изображение и микродифракционная картина приведена на рис. 6).

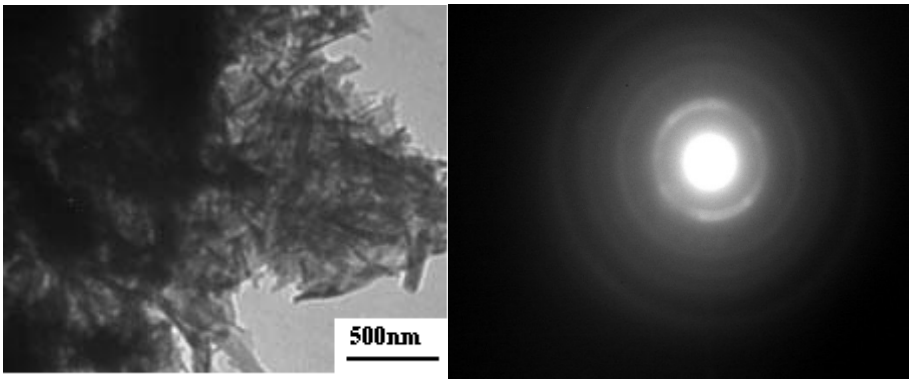


Рис. 6Светлопольное изображение и соответствующая микродифракция от тонкопластинчатых (слоистых) кристаллов.

Третьей (основной) структурной составляющей камня являются игольчатые кристаллы с размерами 150-200нм.

Анализируя полученное темнопольное изображение можно утверждать, что данные пластинчатые новообразования являются поликристаллическими - сростки в состав которых входят плоские и игольчатые кристаллы.

Установлено, что основными фазовыми составляющими является бассанит (игольчатые фазы) и гипс.

Для микроструктуры образца гипсового камня с добавкой цеолита в количестве 7%,характерно наличие двух основных типов структурных составляющих кристаллов, вероятно продуктов образования фаз гипсового камня. Размеры игл в данном случае составляют 250-400нм (соответствующие микродифракционныекартины приведены на рисунке 7).

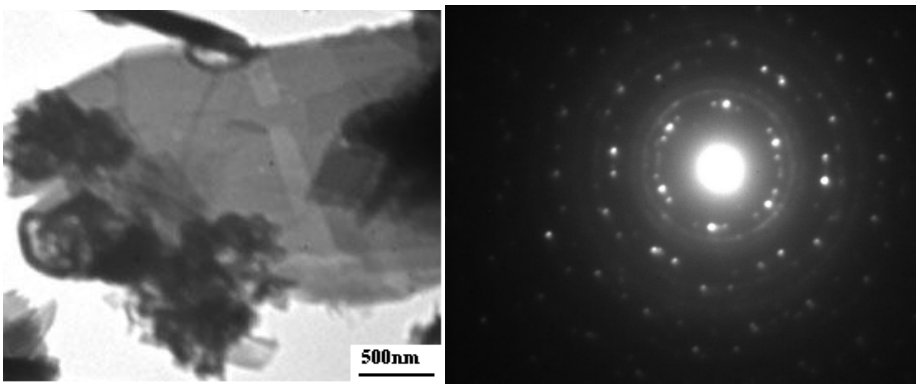


Рис. 7 Светлопольное ТЭМ изображение и микродифракция пластинчатых кристаллов гипса с переплетением наросших на них продуктов новообразований.

На рисунке 8 приведено светлопольное и темнопольное ТЭМ изображение монокристаллической гипсовой пластины данного образца (средний размер кристаллов составляет 300 - 450нм).

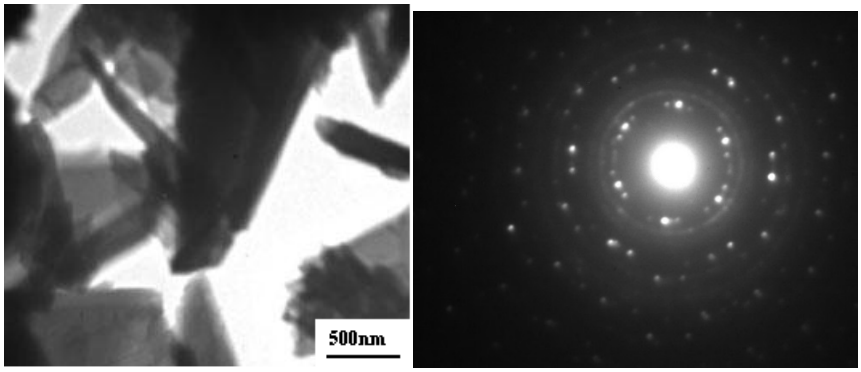


Рис. 8 Светлопольное изображение ТЭМ и соответствующая микродифракционная картина кристаллов образца гипсового камня с добавкой цеолита 15%.

Анализируя полученные дифракционные картины возможно сделать следующие выводы.

Основными фазовыми составляющими являются игольчатые кристаллы и вытянутые пластины гипса, кристаллы алюмосиликата (Zeolite US-Y $H_{18.9}Al_{18.9}Si_{173.1}O_{384}$) пластинчатой формы.

Для образцов гипсового камня с добавкой цеолита характерна большая степень кристаллизации в сравнении с стандартными образцами, что подтверждается электронномикроскопическое изображениями структуры и соответствующими микродифракциями (в образцах с цеолитом значительно больше четко выраженных кольцевых рефлексов).

Происходит увеличение размеров игольчатых кристаллов от 30 до 100-150нм. Кроме этого происходит формирование вытянутых пластинчатых включений с размерами 250-400 нм(рис.7) и 300-450нм(рис.8). Структура камня контрольного состава характеризируется мелкими более сросшимися кристаллами. Изменение химического состава гипсового камня с добавкой цеолита влечет за собой рост кристаллов, имеющих совершенную кристаллографическую огранку.

Полученные результаты будут использованы в дальнейшей работе по созданию гипсокартонных листов с повышенной огнестойкостью.

Список литературы:

1. EN 520:2004 «Гипсовые плиты – понятия, требования и методы исследований»
2. Плиты гипсокартонные «Кнауф». Технические условия. ТУ У В.2.7. – 26.6 – 00290966 – 003: 2010.
3. Захарченко П.В., Гавриш О.М., Карпенко О.О., Петухова О.М. «Технологія та товарознавство систем сухого будівництва: вогнезахист будівельних конструкцій». Навчальний посібник. КНУБА – К.: ”СПД Павленко”, 2012. – 392 с.
4. Технология и товароведение систем сухого строительства: [учебн. для студ. высш. учеб. завед.] / Захарченко П.В., Ленга Г., Гавриш А.М., Пивень Н.Н. КНУСА. – Изд. 2-е, испр. и дополн. – К.: "СПД Павленко", 2011. – 512 с.
5. P. Sachartschenko, O. Kalugina VERWENDUNG VON GIPSPLATTENWERKSTOFFEN ALS BRANDSCHUTZBEKLEIDUNG VON BAUTEILEN. Tagungsbericht 1. Weimarer Gipstagugn Weimar Gypsum Confererence. 2011. S. 163-175.
6. J.I.Goldstein, D.E.Newburyandothers. Scanning Electron Microscopyand X-Ray Microanalysis. Secondedition. Plenumpress. New-Yorkand London. 1992. 820 p.

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard; Sakalli, Yilmaz

Beitrag zur Festigkeitsentwicklung von Gipsstein und zum Festigkeitsabfall bei Durchfeuchtung

Abstract

Wie die Festigkeit von Gipsstein entsteht ist eine in der Literatur kontrovers diskutierte Frage, die allerdings bislang nicht abschließend geklärt wurde. So wurde eine Verfilzung einzelner Kristalle als festigkeitsbildend beschrieben, ebenso wurde ein Verwachsen einzelner Kristalle zur Begründung herangezogen. Ein Versagen wird unter Anderem durch ein brechen einzelner Kristalle beschrieben. Der Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung soll dann entweder über ein Auflösen einzelner Kristalle aus dem Gefüge oder über ein Lösen der Verwachsungsstellen erklärbar sein. Fraglich bleibt aus Sicht der Autoren wie einzelne Dentalgipse, die nur aus kurzen, unverzweigten Kristallen bestehen, Festigkeit über Verfilzung bilden. Verwachsungen einzelner Kristalle konnten nur äußerst selten beobachtet werden. Mit den vorliegenden Untersuchungen soll ein Beitrag zu dieser Diskussion geleistet werden.
Eigene Untersuchungen zeigen, dass die Festigkeit von Dentalgipsen nicht durch ein Verfilzen bzw. nur bedingt durch ein Verwachsen erklärt werden kann und legen eine neue Theorie nahe. Neben der Verfilzung kommt es demnach zu einer Festigkeitsbildung über Wechselwirkungen der Oberflächen untereinander durch Reibung. Bei Durchfeuchtung würde dann ein Abgleiten bedingt durch einen Wasserfilm entstehen. Der Reibungsmechanismus würde von Fest-Fest-Reibung auf Fest-Flüssig-Reibung wechseln, was ein Absinken des Reibwertes um eine Zehnerpotenz mit sich bringt. 20% Restfestigkeit bei Durchfeuchtung von Gips wie in der Literatur beschrieben ist zu erklären, weil eine gewisse Mischreibung erhalten bleibt. Um diese Theorie zu stützen wurden Gipssteinprüfkörper verschiedener Gipskristallmorphologien bei unterschiedlichen Luftfeuchten und in Wasser sowie Gipslösung gelagert und die Festigkeiten bestimmt.

Einleitung

Um zu erörtern wie die Festigkeit von Gipsstein entsteht, wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde untersucht wie sich ein Gipskristall, eine Fasergipsprobe und verschiedene Gipssteinproben unterschiedlicher Kristallmorphologie unter Biegezug- bzw. Druckbelastung verhalten. Anhand des einzelnen Gipskristalls sollte geprüft werden, ob Gipskristalle durchbrechen und wie ein typischer Bruch aussieht.
Fasergips besteht aus gerichteten Bündeln einzelner Kristalle, was eine weitere Stufe darstellt da ein Abgleiten der Kristalle möglich sein sollte. Allerdings ist das Abgleiten von Kristallen eingeschränkt, aufgrund der Entstehung von Fasergips aus Gipskristallen [1,2]. In Gipssteingefüge liegen ungerichtete Kristalle vor, was eine weitere Verkomplizierung des Problems darstellt. In diesem Gipsstein soll nun nach typischen Bruchstellen an Gipskristallen gesucht werden. Die einzelnen Proben wurden zunächst auf Biegezug und Druck belastet und anschließend wurden die Bruchkanten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

In einem weiteren Schritt wurde geprüft, ob Kristalle miteinander verwachsen und ob dies häufig genug auftritt um eine Festigkeitssteigerung zu ermöglichen. Die Untersuchung der Auflösung erfolgte mit Hilfe der Lichtmikroskopie.
Ein Auflösen von Kristallen ist eine Theorie die den Festigkeitsverlust von Gipsstein bei Durchfeuchtung erklären soll. Gegen diese Theorie spricht aus Sicht der Autoren, dass vermutlich zunächst kleine Kristalle aus dem Gefüge gelöst werden und deren Beitrag zur Festigkeit eher gering ausfällt. Es ist demnach nicht anzunehmen, dass so 80% Festigkeitsverlust erklärlich sind.
Eine eigene Theorie besagt, dass die Festigkeit im Wesentlichen über Reibung zwischen Kristallen entsteht und das Versagen über ein abgleiten von Kristallen aneinander verläuft.
Es wird vermutet, dass die Feuchtigkeit im Gipsstein bei geringer Luftfeuchte einen dünner Wasserlayer auf den Kristallen bildet, welcher über Wasserstoffbrückenbindungen eine leichte Festigkeitserhöhung ermöglicht. Steigt die Schichtdicke des Wasserlayers an, verschiebt sich der Reibungsmechanismus von Fest-Fest-Reibung auf Fest-Flüssig-Reibung. Der Reibungskoeffizient verschiebt sich hierbei im Allgemeinen um etwa eine Zehnerpotenz, ausgehend von einer Mischreibung erklärt dies die in der Literatur beschriebenen Restfestigkeit von minimal 20% bei Druchfeuchtung für Gipsstein. Aus diesem Grunde wurden Proben bei verschiedenen Luftfeuchten und unter Wasser, Gipslösung und bidestilliertem Wasser welches regelmäßig gewechselt wurde eingelagert. An diesen Proben wurden sowohl die Festigkeit, als auch die Porosität und die Wasseraufnahme bestimmt. Die Ergebnisse hierzu werden in einem weiteren Beitrag dargestellt.

Experimentelles

Zunächst wurde ein natürlicher Gipskristall auf Biegezugfestigkeit bzw. Druckfestigkeit belastet. Hierbei stellte sich heraus, dass der Kristall sich stark verformt und nicht bricht, wenn auf die einzelnen Schichten im Biegezug belastet wird. Der Druckversuch zeigt, dass alle Achsen außer der C-Achse sehr viel Kraft aufnehmen und letztendlich durch ein Abgleiten von Schichten versagen. In der C-Achse knicken die Schichten ein und die aufgenommene Last ist kleiner. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 zu sehen und können mit natürlichen Gipskristallen verglichen werden, die bereits von Brauns beschrieben wurden und sich auch in der privaten Sammlung eines Autors befinden (Abb.2 + 3). Wird Fasergips orthogonal zur Faserrichtung belastet bricht dieser.

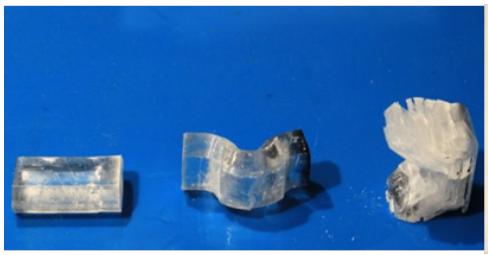


Abb. 1: Gipskristall vor und nach Belastung

Abb. 2: Lithographie Brauns

Abb. 3: natürlicher Gipskristall

Im Folgenden wurden einzelne kleine Gipskristalle durch sehr schnelle Belastung durchgebrochen und mit gebrochenen Fasergipskristallen und gebrochenen Gipssteinprismen verglichen. Bei den Gipssteinprismen wurde besonderer Wert auf Kristalle mit typischem Bruchmuster gelegt.
Das typische Bruchmuster eines kleinen Gipskristalls bei sehr schneller Belastung ist in Abbildung 4 zu sehen. Deutlich erkennbar sind hier einzelnen Schichten im Kristall die sich teilweise in Lastrichtung verbiegen, vergleichbare Bilder ergeben sich wenn einzelne Fasern eines Fasergipses betrachtet werden (Abb. 5 + 6).

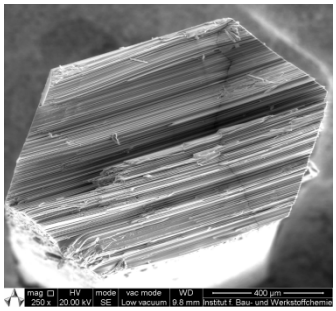


Abb. 4: Gebrochener Gipskristall

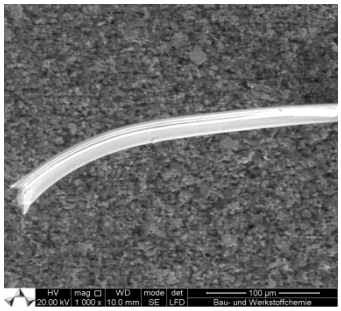


Abb. 5: Gebrochene Fasergipseinzelfaser

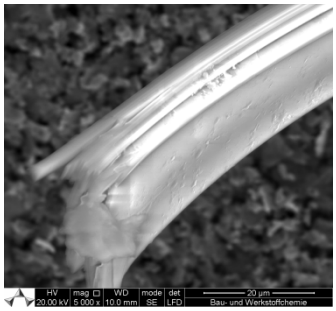


Abb. 6: Spitze gebrochene Fasergipseinzelfaser

Im Folgenden wird eine Fasergipsbruchstelle betrachtet. Es zeigt sich, dass die einzelnen Faserbündel im Fasergips zwar in Längsrichtung ausgerichtet sind, orthogonal zu dieser Richtung aber ungerichtet vorliegen (vergl. Abb. 7 + 8). Dadurch kann sich eine einzelne Faser zwar theoretisch in Schichtrichtung verbiegen, vergleichbar mit einem Einzelkristall, die Verformung wird aber durch einen weiteren Kristall der in einer anderen Richtung anliegt nicht aufgenommen und so kommt es zum Bruch von Fasergips.

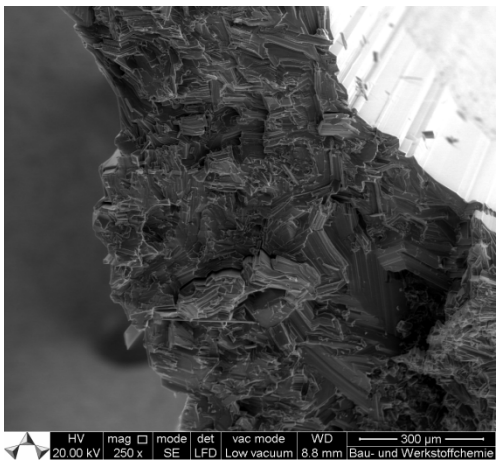


Abb. 7: Bruchstelle Fasergips

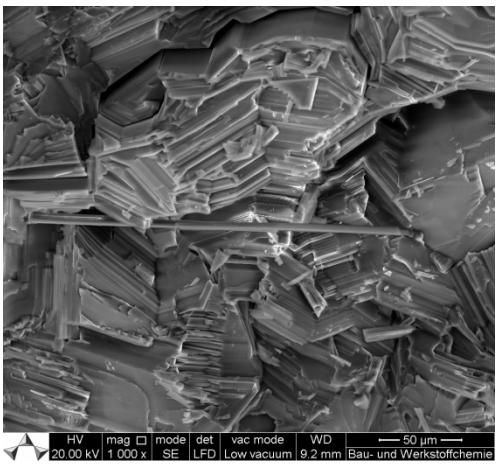


Abb. 8: Bruchstelle Fasergips

Die nächste Stufe stellt ein Gipssteingefüge dar in dem die Kristalle ohne erkennbare Ausrichtung vorliegen. Hierzu wurden Gipssteinprobekörper (1,5 cm * 1,5 cm * 6cm) aus der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser hergestellt. Hierzu wurden Halbhydrate ausgewählt die zu verschiedenen Dihydratkirstallmorphologien führen und der Wasser /

Bindemittelwert wurde über das Ausbreitmaß eingestellt. Betrachtet werden zunächst Proben, welche nach dem Abbinden im Trockenschrank bei 35°C bis zur Gewichtskonstanz gelagert wurden. In diesen Proben konnten nur sehr wenige Kristalle mit den oben beschriebenen, typischen Bruchstrukturen gefunden werden, was für ein Abgleiten der einzelnen Kristalle voneinander spricht. Beispiele Bruchstellen in Gipsstein finden sich in der Abbildung 9.

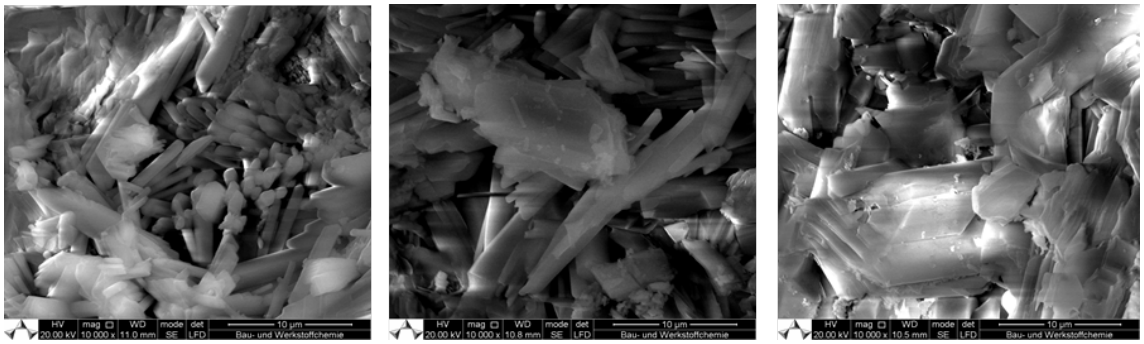


Abbildung 9: Beispiele für Bruchstellen in Gipsstein

In einem weiteren Schritt wurden nun Gipsprismen unterschiedlich gelagert und die Biegezug- und Druckfestigkeit ermittelt. Die Probekörper (15mm*15mm*60mm) wurden im Trockenschrank bei 35°C über Trockenperlen (0% Luftfeuchte), im Klimaraum (50% Luftfeuchte), über gesättigter Kochsalzlösung (75% Luftfeuchte), im Klimaschrank (98% Luftfeuchte), in entionisiertem Wasser und in Gipslösung gelagert. Über die unterschiedlichen Luftfeuchten sollen sich unterschiedlich dicke Wasserschichten an den Oberflächen anlagern und unterschiedliche Poren gefüllt werden. Ein größerer Lösungseffekt wird nicht erwartet. Die Proben welche in Gipslösung gelagert wurden sollten die gleiche Durchfeuchtung (Wasseraufnahme) aufweisen wie die in entionisiertem Wasser gelagerten, ein Lösungseffekt ist jedoch nicht zu erwarten. Bei den wassergelagerten Proben sollte eine vollständige Durchfeuchtung erzielt werden und Lösungsprozesse haben hier den größten Einfluss. Die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen sind in den Abbildungen 10 und 11 zu sehen. Hierbei fällt besonders auf, dass die maximale Biegezugfestigkeit bei Raumklima (ca. 50% Luftfeuchte) erzielt wird, während die Druckfestigkeit bei 75% Luftfeuchte am größten ist. Dies resultiert aus der unterschiedlichen Art der Belastung und der Wirkung der Wasserschicht. Bei einer sehr dünnen Wasserschicht dominiert die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit der Gipsoberfläche. Wird die Schicht dicker, so steigt der Anteil der Wasser-Wasser-Wechselwirkung. Die ersten Wasserschichten sind stark an die Gipsoberfläche gebunden und wirken ähnlich wie Eis während eine dickere Wasserschicht immer mehr die Eigenschaften von flüssigem Wasser annimmt. Ein sehr großer Anteil von Wasser/Gipsoberflächen-Wechselwirkung scheint die Biegezugfestigkeit zu begünstigen, ein etwas kleinerer Anteil dieser Wechselwirkung die Druckfestigkeit. Es ist jedoch möglich, dass zwischen den gemessenen Luftfeuchten eine günstigere existiert, die u.U. bei beiden Festigkeitsarten ein Maximum einstellt. Die Messung in Wasser und Gipslösung soll zeigen, ob ein Herauslösen von Kristallen für den Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung verantwortlich ist und sollte eine Wasserschicht zwischen den Kristallen ermöglichen, die als Gleitmittel wirkt und keinen Klebeeffekt über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oberflächen mehr

ermöglicht. Es zeigt sich, dass die Gipslösung teils zu leicht besseren, teils zu leicht schlechteren Werten führt als die Wasserlagerung, die Werte liegen allerdings in der selben Größenordnung und sind deutlich niedriger als die der bei Luftfeuchte gelagerten Proben. Da in der Gipslösung kein Herauslösen von Kristallen zu erwarten ist, sollte ein Mechanismus des Festigkeitsverlustes über das Herauslösen von Kristallen ausgeschlossen sein. Die leichten Unterschiede in den Messwerten sind durch eine Umkristallisation im Gipsgefüge zu erklären.

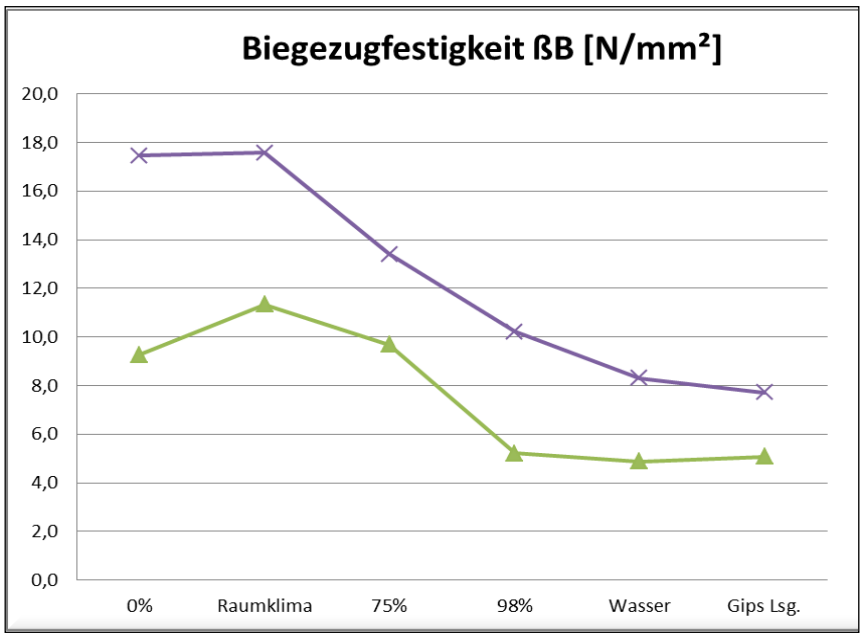


Abb. 10: Biegezugfestigkeit abhängig von der Feuchte

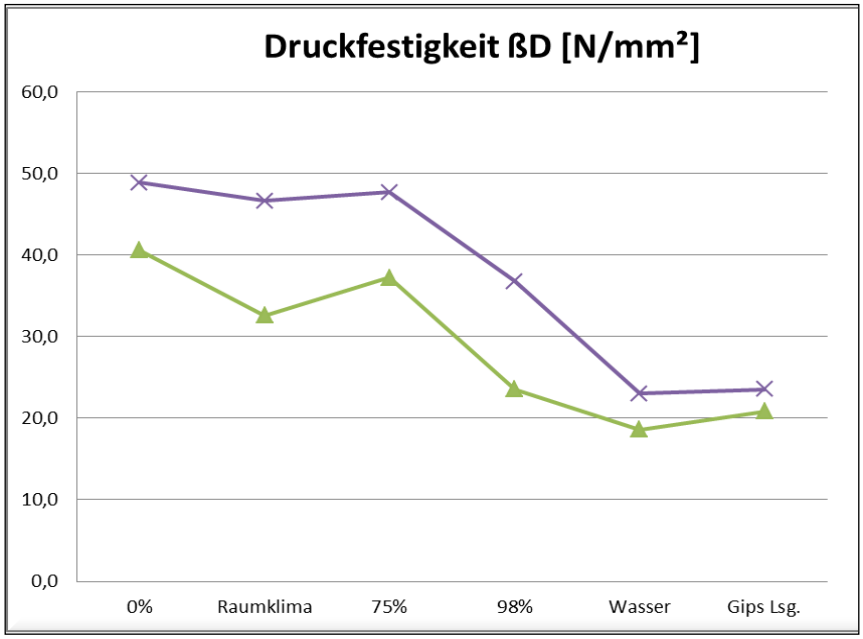


Abb. 11: Druckfestigkeit abhängig von Feuchte

Die Kristallmorphologie der beiden untersuchten Gipse kann in den Abbildungen 12 und 13 betrachtet werden. Die Kristalle des ersten Gipssteins bestehen aus kurzen wenig verzweigten Kristallen (grüne Kurven + Bild 12), die des zweiten aus langen stärker verzweigten Kristallen (lila Kurve + Bild 13). Außerdem zeigen diese Bilder den Unterschied zwischen einem Dentalgips, bestehend aus kleinen wenig verzweigten Kristallen, und einem Baugips mit großen stärker verzweigten Kristallen. Es gibt auch noch extremere Beispiele für Dentalgipse, die über noch kleinere Kristalle mit noch weniger Verzweigungen verfügen, bei solchen Proben ist eine Festigkeitsentwicklung nichtmehr über eine Verfilzung zu erklären. Auch die Zugabe von Zitronensäure kann kurze dicke Dihydratkristalle ohne Verzweigungen erzeugen, der Gipsstein weist aber trotzdem ausreichende Festigkeiten auf.
Ein echtes Verwachsen von Kristallen kann weder bei Dentalgips noch bei Baugips festgestellt werden.

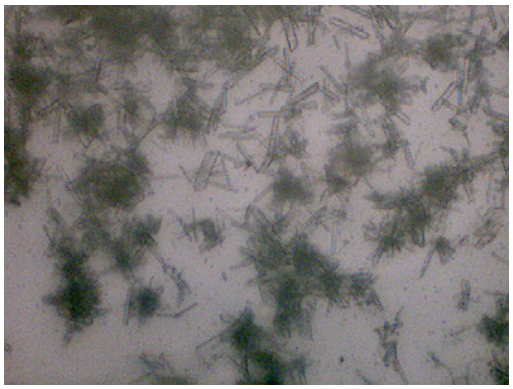


Abb12: Gipsgefüge Gips 1 (grüne Kurve)

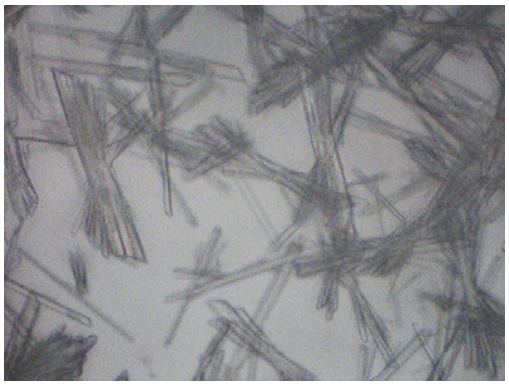


Abb. 13: Gipsgefüge Gips 2 (lila Kurve)

Der Auflösungsprozess eines Gipssteingefüges wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie untersucht. Hierzu wurde eine Messzelle benutzt, in der normalerweise Blutzellen gezählt werden. Diese Zelle besteht aus Kunststoff und weist einen Kanal auf durch den Lösungen gepumpt werden können. Zunächst wurde eine Wasser/Halbhydratmischung eingespritzt, sodass das Halbhydrat in der Zelle zu Dihydrat reagieren konnte und ein Gefüge ausgebildet hat. Danach wurde eine Pumpe angeschlossen und entionisiertes Wasser durch die Zelle gepumpt. Der Auflösungsvorgang wurde somit untersucht. Die Lösungsgeschwindigkeit sollte hierbei sehr viel höher sein als in dem oben beschriebenen Lagerversuch, weil ständig frisches Wasser zur Verfügung steht und somit der Konzentrationsgradient zwischen Konzentration in Lösung und theoretischer Löslichkeit immer maximal sein muss. In den Abbildungen 14 bis 17 sind die Ergebnisse dieses Experiments zu sehen. Wie erwartet werden zunächst die kleinsten Kristalle aus dem Gefüge gelöst.

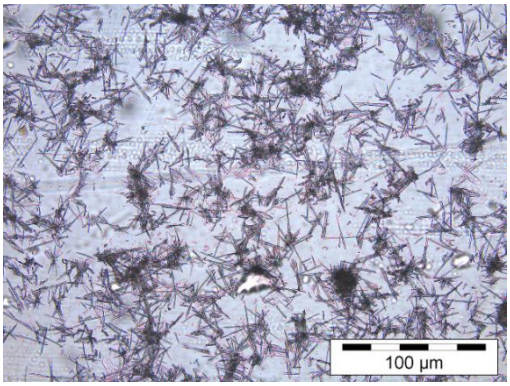


Abb. 14: Gipsgefüge zu Beginn

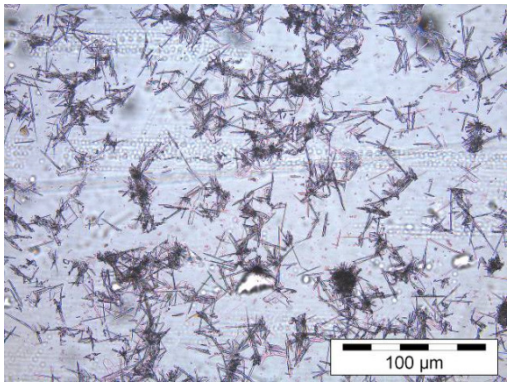


Abb. 15: Gipsgefüge nach 20 Sek. Wasser

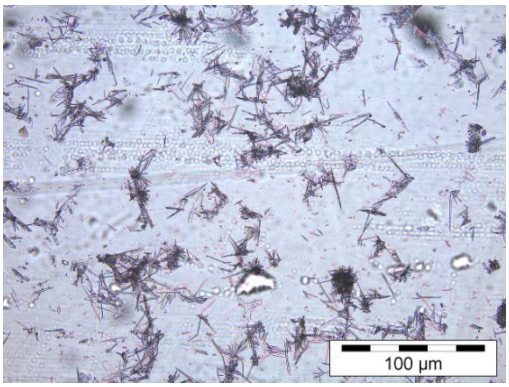


Abb. 16: Gefüge nach 40 Sek. Wasser

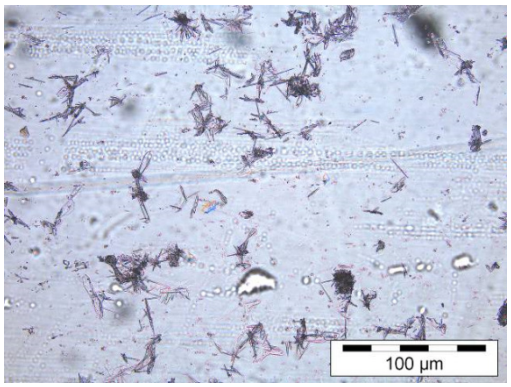


Abb. 17: Gefüge nach 60 Sek. Wasser

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Festigkeit im Gipsstein nicht allein durch ein Verfilzen von Gipskristallen entstehen kann.
Auch ein Brechen einzelner Kristalle ist als einziger Versagensmechanismus in Gipsstein fast ausgeschlossen, weil nur sehr wenige Kristalle mit typischen Bruchbilder in den Gipssteinbruchflächen gefunden werden konnten. Außerdem ist der Versagensmechanismus einzelner Gipskristalle immer durch ein Abgleiten an Spaltebenen gekennzeichnet. Dies führt direkt zu der Theorie, dass das adsorbierte Wasser einen wesentlichen Einfluss auf die Reibung unter einzelnen Kristallen haben muss.
Außerdem ist ein Einfluss der Dihydratmorphologie auf die Festigkeiten des gebildeten Gipssteins nachgewiesen worden, je größer die Kristalle und die Verzweigungsdichte der Kristalle desto höher die Festigkeit.
Ein Herauslösen einzelner Kristalle oder von Kontaktstellen verwachsener Kristalle konnte als Ursache für den Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung ausgeschlossen werden.

Es gibt nachweislich eine Abhängigkeit der Gipssteinfestigkeit von der Luftfeuchte. All diese Erkenntnisse stützen die Theorie, dass die Festigkeit von Gipsstein im Wesentlichen durch Haftreibung einzelner Kristalle untereinander entsteht, welche durch eine Verfilzung begünstigt wird. Auch die Erklärung für den Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung lässt sich aus dieser Theorie herleiten. Durch einen steigenden Anteil von Fest-Flüssig-Reibung beim dem Mechanismus der Haftreibung zu lasten einer Fest-Festreibung lässt sich der Festigkeitsabfall bei Durchfeuchtung erklären.

Literatur

[1] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart (1981)
[2] Pritzel, C.; Trettin R.; Herstellung von Beta-Halbhydrat im Labor; 1. Weimarer Gipstagung (2011)
[3] Roland J.-M. Pellenq and Henri Van Damme; Why does concrete set?: The Nature of cohesion forces in hardend cement-based materials; MRS Bulletin; pp. 319-323

Verfasser

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

Sakalli@chemie.uni-siegen.de

Talipow N.H., Tulaganow A.A., Talipow D.,N., Matkarimow S.T., Rawschanow S.A., Negmatow S.S., Tulaganov O.K.

ERHÖHUNG DER WASSERBESTÄNDIGKEIT DES ß-KALZIUMSULFAT- HALBHYDRATS

Einleitung

Die Baupraxis in den letzten Jahrzehnten hat zur Schaffung von neuen modernen Mehrstoffgemischen auf Basis der modifizierten Gipsbindemittel geführt, die ihren bautechnischen Eigenschaften und Betriebscharakteristiken nach den herkömmlichen Baustoffen übertreffen. Die Schaffung von solchen Baustoffen wurde nicht nur durch Verwendung der komplizierten Mehrstoffgemische, sondern auch durch aktive Einwirkung auf die Strukturbildung und Baustoffeigenschaften auf verschiedenen technologischen Stufen bedingt. Dadurch ist es möglich, die Baustoffeigenschaften unter Berücksichtigung des Anwendungsbereichs und Verwendungszwecks optimal zu vereinigen [1]. Die Baustoffe auf Basis der Gipsbindemittel werden bei den Umgestaltungs-, Renovierungs- und Bauarbeiten immer weiter verwendet. Die Praxis zeigt, dass die Verwendung solcher Baustoffe sehr wirksam ist. Wegen hoher Wasseraufnahme und niedriger Wasserbeständigkeit ist die Verwendung dieser Baustoffe bei den Außenarbeiten leider beschränkt. In diesem Zusammenhang ist es zweckmäßig, die Mehrstoffbindemittel zu produzieren, die bei der Herstellung der Mörtelgemische und Spachtelmassen nicht nur zur Innengestaltung, sondern auch bei Außenarbeiten und zur Produktion von verschieden Erzeugnissen aus dem Monolithbeton verwendet werden können. Die Mehrstoffgipsbinder sind homogene α- oder β-Modifikationen des Gipsbindemittels mit einer hydraulischen Komponente, die vorzeitig durch gemeinsame Aktivierung des hydraulischen Bindemittels, kieselerdehaltigen Zusatzes und chemischen Zusatzes hergestellt wurde.

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurde die β-Modifikation des Kalziumsulfat-Halbhydrats zur Herstellung des Mehrstoffgipsbinders verwendet. Dabei wurde die β-Modifikation des Kalziumsulfat-Halbhydrats aus dem Naturgipsstein durch Sieden in den Siedekesseln hergestellt. Der Gehalt an Kalziumsulfat-Halbhydrat betrug 96,2%. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Gipsbindemittels sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass das untersuchte Gipsbindemittel zur Marke Г-7 gehört. Als kieselerdehaltige Komponente wurde der Quarzsand (Siliziumoxidgehalt: 93,6%)

verwendet. Als hydraulisches Bindemittel wurde der Portlandzement eingesetzt. Bei der Herstellung des Mehrstoffgipsbinders wurde ein Plastifikator eingesetzt, um die strukturbildenden Prozesse zu regulieren und die Dichte des verhärteten Bindemittels zu erhöhen. Die Produktion von wasserbeständigem Gipsbindemittel besteht aus den folgenden Fertigungsstufen: Rohstoffdosierung, zusätzliches Mahlen des hydraulischen Bindemittels, Quarzsandes und Modifikators sowie die Vermischung des Gipsbindemittels mit dem hergestellten Mehrstoffmodifikator. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des geschaffenen Mehrstoffgipsbinders wurden laut GOST 23789-79 „Gipsbindemittel“ untersucht. Die Untersuchungen wurden auf folgender Weise durchgeführt: Bei der Untersuchung der Ausgangsrohstoffe und Erhärtungsprozesse der hergestellten Baustoffe wurden die chemische Analyse, Differenzialthermoanalyse und Röntgenanalyse verwendet. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des geschaffenen Mehrstoffbindemittels wurden nach der Methodik [3] untersucht.

Tabelle 1

Physikalisch-mechanisch Eigenschaften des Gipsbindemittels

Parameter	Kennwerte	
	nach Normvorschriften	faktisch
Druckfestigkeit nach 2h, p/cm^2	20-250	71,6
Biegefestigkeit, p/cm^2	12-80	36,5
Abbindungszeit, min, s Anfang Ende	Für schellhärtendes Bindemittel nicht früher als 2 nicht später als 15	 5min30s 7min30s
Mahlfeinheit: Siebrückstand (Sieb 0,2mm), %	Für Feinmahlen max. 2	 0,4
Wasser/Bindemittel		0,63
Druckfestigkeit im Trockenzustand, p/cm^2		168
Biegefestigkeit im Trockenzustand, p/cm^2		75

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisanalyse

Die wasserbeständigen Gipsbindemittel stellen die homogene β-Modifikation des Gipsbindemittels mit einer hydraulischen Komponente dar. Dabei wurde die hydraulische Komponente vorzeitig durch gemeinsame Aktivierung des Portlandzements, kieselerdehaltigen Zusatzes und chemischen Zusatzes hergestellt. Diese hydraulische Komponente ist ein mineralischer Mehrstoffmodifikator der Gipsbindemittel, der vorzeitig hergestellt und bei Bedarf verwendet werden kann. Die Herstellung des mineralischen

Mehrstoffmodifikators durch mechanisch-chemische Aktivierung beschleunigt die Hydratation und trägt zur Erhöhung des Hydratationsgrades des Portlandzements in den Mehrstoffgipsbindern und zur Verstärkung der Aktivität der kieselerdehaltigen Komponenten sowie zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Trikalziumaluminats bei. Das führt zur Festigkeitssteigerung und Verlängerung der Lebensdauer der entstandenen Struktur des verhärteten Bindemittels. Außerdem ist es notwendig, die Abbinde-und Erhärtungsregler, Polymerzusätze, Verdickungsmittel und andere Modifikatoren zuzugeben.

Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass sich die wasserbeständigen Gipsbindemittel, die nach der beschriebenen Technologie hergestellt wurden, sowie die Betone und Mörtel auf Basis dieser Bindemittel durch ein neues Niveau der technischen und technologischen Eigenschaften und durch erhöhte Betriebseigenschaften im Vergleich zu bekannten wasserbeständigen Gipsbindemitteln kennzeichnen.

Die Struktur des verhärteten Steins aus dem Mehrstoffgipsbinder stellt das folgende Modell dar: Die Kristalle des Kalziumsulfat-Doppelhydrats, die das Skelett der Anfangsstruktur sofort nach dem Bindemittelanmachen mit dem Wasser bilden, und das Ettringit, das sich auch auf dem frühen Erhärtungsstadium bildet, werden je nach der Zusammensetzung in verschiedenem Grad durch stabile Neubildungen geschützt werden, die sich infolge der Hydratation des aktiven Portlandzements und der Reaktionen zwischen den Produkten seiner Hydratation und der feindispersen Kieselerde bilden. Gleichzeitig mit der Verringerung der Konzentration des Kalziumhydroxids verschwinden die Bedingungen für die Bildung der stark basischen Kalziumhydroaluminate und des Ettringits.

Es ist festgestellt, dass die Hohlräume zwischen den Kristallen des Kalziumsulfat-Doppelhydrats mit den feinsten Neubildungsteilchen und Ultradispersionsteilchen, die im Mehrstoffmodifikator enthalten sind, gefüllt werden. Das trägt zur Verstärkung der Kontakte zwischen den Kristallen und zur Dichteerhöhung bei [4,5]. Die Dichte der Neubildungspackung wird durch hohen Grad der Portlandzementhydratation, ihre hohe Dispersität sowie durch niedrigen Wassergehalt infolge des Vorhandenseins vom Plastifikator an der Oberfläche der aktiven Teilchen und durch kolloidal-chemische Erscheinungen, die die maximale Kontakte zwischen den Kristallen des Kalziumsulfat-Doppelhydrats gewährleisten, bedingt. Das wird durch entsprechende Komponentenauswahl erreicht und trägt zur Festigkeits-und Haltbarkeitserhöhung des verhärteten Bindemittels bei. Die Bildung solcher Struktur kann durch optimale Komponentendispersität und -aktivität erreicht werden. Dazu werden die Komponenten während der Herstellung von Mehrstoffgemischen mechanisch und chemisch aktiviert. Neben der Haltbarkeit des verhärteten Steins erhöht das die Wirksamkeit

der Klinkerkomponente und gewährleistet die niedrige Porosität, hohe Festigkeit und Wasserbeständigkeit der Betone auf Basis solcher Bindemittel. Die mechanische und chemische Aktivierung führt zur mechanischen Komponentendestruktion und Zerstörung der Strukturelemente und zum teilweisen Dispergieren der Zementkörner und Körner der kieselerdehaltigen Komponente in die schwachen Bindungen. Dabei wird die bedeutende Wärmeentwicklung beobachtet, was zur Erhöhung der Aktivität der Mineralien des Zementklinkers (besonders des Trikalziumaluminats), Oberflächenaktivität und zur Adsorption der Moleküle des organischen Plastifikators an ihrer Oberfläche führt. Das alles trägt zur „Aufbereitung“ der Oberfläche der festen Dispersionsphase im Vorhandensein von Zusätzen und Mineralmodifikatoren bei.

Schlussfolgerung

Während der durchgeführten Untersuchungen wurde es festgestellt, dass die geschaffenen feuchtigkeitsbeständigen Gipsbindemittel auf Basis des Kalziumsulfat-Halbhydrats, hydraulischen Bindemittels und der kieselerdehaltigen Komponente im Vorhandensein vom Modifilator bei den Putz-und Ausbauarbeiten sowie beim Gebäudebau unter Verwendung des Mörtelspritzverfahrens, der monolithischen Betonierung der Tragwerke und nichttragenden Baukonstruktionen der Flachbauten (Wände, Überdeckungen, Sturze u.a.), darunter auch bei der Produktion von kleinen Stückerzeugnissen zur Wanderrichtung (Ziegel, Steine, Blöcke, Dekorationsglieder) ohne Wärmebehandlung sowie beim Einbringen der selbstausgleichenden Spannvorrichtungen unter den Fußböden, bei der Produktion von wasserbeständigen Gipspappenplatten (anstatt des herkömmlichen Gipsbindemittel) und verschiedenen Baustoffen von erhöhter Wasserbeständigkeit verwendet werden können.

Unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse wurde eine technologische Vorschrift über die Zugabe von Modifikator zum Gipsbindemittel erarbeitet, die auf den Bauobjekten bei der Herstellung von verschiedenen wasserbeständigen Bauerzeugnissen approbiert wurde. Der obenerwähnte Zusatz verleiht dem Gipsbindemittel die Wasserbeständigkeit, erhöht seine Festigkeit, Frostbeständigkeit und den Erweichungspunkt.

Literatur

1. Граник Ю.Г. Примнение гипсовых материалов и изделий в жилищно-гражданском строительстве. Материалы конференции Гипс, его исследование и примение. Красково, 2005. С. 30-32.

2. Талипов Н.Х., Улучшение свойства композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих Ж. Композиционные материалы.-2004.- № 4. С.147-49.

3. Попов К.П., Шмурнов И.К. Физико-механические испытания строительных материалов. – М.: Высшая школа, 1989.С 240.

4. Талипов Н.Х., Негматов С.С Роль межкристальных контактов в формировании прочности гипсового камня из фосфогипса. Республиканская научно-техническая конференция. «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов». 23-24 октября 2007.С 83-86.

5. Талипов Н.Х., Атакузиев Т. А., Негматов С. С., Алломов М. Подбор составов гипсоцементных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами. Ж.: ДАН РУз.-2001.-№ С.120-22.

Talipow Nigmatulla Hamidowitsch
Dr. rer. techn., Prof.,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Tulaganow Abdukabul Abdunabijewitsch
Prorektor für Unterrichtsarbeit des TASI
Nawoi-Str. 13, 100 011, Taschkent

Talipow Dilmurod Nigmatullajewitsch,
Wissenschaftler,
Staatssbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Matkarimow Sochib Turdalijewitsch
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Negmatow Sojibshon Sodikowitsch
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Republik Usbekistan,
Betriebsleiter,
Staatssbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Rawschanow Sochdshon Alkarimowitsch
Forscher-Praktikant,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Tulaganow Odil Kadirowitsch
Wissenschaftler,
WPSch Republik Usbekistan

Dr. D. Schildbach, A. Jabs

Improving the Water Resistance of Gypsum Dry-Mix Applications

Introduction and background

Builders appreciate gypsum-based construction materials for more than just economic and environmental reasons – they also value their favorable processing characteristics, as well as the physical and biological properties they exhibit in construction applications. Set gypsum has two weaknesses that limit its potential applications, however: it has relatively poor hardness, and is slightly – yet noticeably – soluble in water (the solubility of calcium sulfate dihydrate is roughly 2.6 g/L at 20 °C). Gypsum-based construction materials lose their compressive strength when saturated with moisture, and relatively long exposure to water or repeated exposure to fresh water irreversibly damages their structure. Decorative plasterwork items for outdoors, even if not directly exposed to rain, will deteriorate and lose their attractiveness. While their sensitivity to water is the primary concern, their low hardness also makes gypsum-based construction materials generally unsuitable for exterior applications in most climates.

Indeed their water sensitivity even limits the uses of gypsum-based construction materials in interior applications. Gypsum-based construction materials should only be used in damp rooms, if they have been made effectively hydrophobic, i.e., water-repellent. Hydrophobicity is difficult to achieve in gypsum-based dry-mix mortars, as the powder water repellents that have been available up to now only meet the requirements of gypsum construction material manufacturers in isolated cases.

Traditional water repellents

Additives for making gypsum construction materials water repellent have been around for some time. Organosilicon water repellents based either on what are known as H-siloxanes (polymethyl hydrogen siloxanes) or on alkali alkyl siliconates have proven highly effective for gypsum building panels, such as gypsum plasterboard, fiberboard or block. Additives in the first group are applied as either oils or as aqueous emulsions; the latter are applied as aqueous solutions. All of these materials, in other words, are

liquids and, as such, are not suitable for use as additives when formulating dry-mix mortars.

In order to obtain free-flowing, solid additives from available liquid agents, silicone manufacturers and formulators have had to make use of a trick: they take the active agent, which is itself a liquid, and either encapsulate it within a solid material or adsorb it on a solid carrier material, thereby creating a vehicle for introducing and blending the agent into the dry-mix mortar formulation (Fig. 2, left). In practice, silicone manufacturers do not even actually use the active agent itself (an alkyl silicic acid), but rather a liquid precursor of the active agent, such as an alkyl silicic ester, a polyalkyl silicic ester or mixtures of these (also known as alkylalkoxysilanes and alkylalkoxysiloxanes). They do this because the actual active agent is highly reactive, ruling out the option of isolating it and using it directly.

This also rules out encapsulating the liquid organosilicon water repellents that have been used in large-scale applications up to now, just as it rules out depositing them onto a carrier. H-siloxanes, for instance, react with protogenic compounds by evolving hydrogen – consequently it is risk to process H-siloxanes in spray-drying systems. Siliconates prevent stable encapsulation, because the encapsulation material (usually polyvinyl acetate) would saponify, and the siliconates could react with the surface of the carrier material and be immobilized. The only remaining option that silicone manufacturers had for obtaining a free-flowing, solid gypsum water repellent was to fall back on available liquid precursors and “package” them suitably.

When gypsum dry-mix mortars that include this kind of carrier-based or encapsulated active agent are mixed with water, the liquid substance leaves its “packaging” and is converted to the actual active agent (an alkyl or polyalkyl silicic acid) via hydrolysis (Fig. 1).

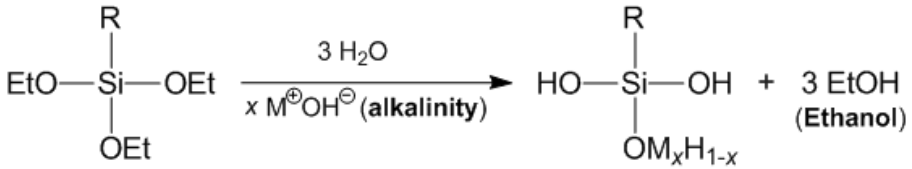


Fig. 1 In traditional powdered gypsum water repellents, the actual active agent – an alkyl silicic acid – is formed *in situ* via alkaline hydrolysis of a liquid alkyl alkoxysilane (M = metal).

There are numerous disadvantages associated with the use of these traditional solid water repellents, however:

First of all, the solid additive contains very little active substance, because the carrier and/or encapsulating material can only accommodate around 30% of the precursor. Loading these materials with larger amounts of liquid yields a sticky additive that is no longer free flowing. Because the carrier and/or encapsulating material itself has no effect whatsoever, at least 70% of the bulk of the additive contributes nothing toward making the mortar water repellent. This, in turn, means that large quantities must be used, which is why traditional solid water repellents are so inefficient.

Second, mixing the gypsum dry-mix mortar with water results in hydrolysis, and, if this reaction is to proceed at a practical rate, the mortar has to be rendered highly alkaline. If the pH of the blended compound is too low, the gypsum will set faster than the precursor can hydrolyze and be converted to the agent itself, thus rendering the additive largely – or entirely – ineffective. Yet, even if the pH is sufficiently high, the chemical reaction does take some time to proceed. Water repellency, in other words, would not take effect in the set gypsum plaster material for some time.

Third, traditional solid water repellents release volatile organic compounds (VOCs) when applied, because the alkoxy groups of the precursor compounds dissociate as alcohols during alkaline hydrolysis. Today, however, VOCs should be avoided for health reasons, especially in interior applications.

Fourth, traditional solid water repellents cause mixing problems. Once gypsum dry-mix mortars have been packaged, the liquid components of the additives can migrate from carrier materials and/or from the encapsulation material onto the surrounding bulk solid and the calcium sulfate hemihydrate or anhydrite. This can even occur while the materials are still in storage, thus making the binders and fillers water repellent before the mixing water is added. As a result of these unfavorable wetting properties, the mortar takes a long time to mix with water and develops a significant amount of dust, because the mixing water cannot wet the hydrophobic plaster dust. This should also be avoided, not least for health reasons.

Manufacturers of gypsum construction materials have been looking for a water repellent that would be suitable for use in dry-mix processes, would be exceptionally efficient (dosage level below 0.5 weight %), pose no problems when mixed with water and accordingly create no additional dust, and would not release any VOCs when used. Regarding water repellency, a few manufacturers of gypsum construction materials indicated that an ideal additive would reduce water absorption to below 5 percent by weight (after being stored under water for two hours, as described in EN

520 for moisture-resistant gypsum wallboards). These manufacturers anticipate that absorption below this level would allow them to make universal dry mixes for use in any interior applications.

A New Solution

SILRES® BS Powder S circumvents all of the problems that arise with traditional solid gypsum water repellents. This new water repellent consists of the pure active agent itself (Fig. 2, right) and, most importantly, contains no carrier or encapsulation materials, making it highly efficient.

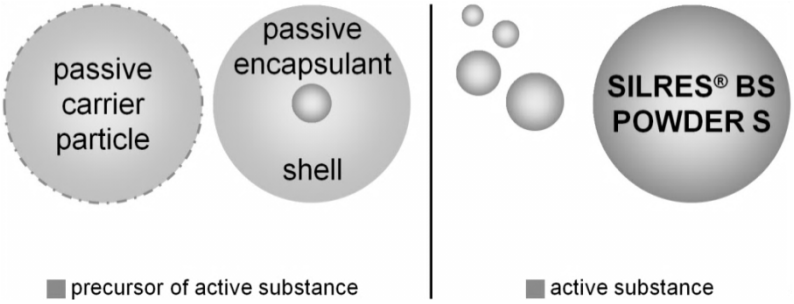


Fig. 2
Traditional powdered gypsum water repellents (left): Carrier or encapsulated liquid systems. SILRES® BS Powder S (right): The powdered water repellent *is* a solid active agent

The development of this product represents a substantial breakthrough: the active agent is a potassium methyl siliconate (Fig. 3), a colorless, odorless, free-flowing powder produced via a special process that is environmentally friendly and conserves resources. The *x* variable in the structural formula indicates that the composition of the substance, and therefore its properties, can be adjusted.

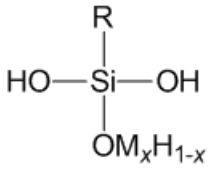


Fig. 3
The structure of the potassium methyl siliconate in SILRES® BS Powder S, M symbolizing potassium. The potassium-silicon ratio can be adjusted and optimized with respect to the additive's interaction with gypsum crystals by varying parameter *x*.

Potassium methyl siliconates have been used for protecting masonry since the 1950s, serving such purposes as imparting water repellency to the surfaces of heavy clay products or to the materials used in prefabricated gypsum building elements. Up to now, however, alkali alkyl siliconates – as indicated earlier – have only been produced and used in the form of aqueous solutions.

WACKER has now devised a large-scale method for obtaining alkali alkyl siliconates as free-flowing solids and has developed a variety of drying processes for making powders with different properties. The potassium-silicon ratio has also been adjusted to

optimize the balance between stability, reactivity and pH in gypsum-based construction materials.

Because potassium methyl siliconates already contain the silica groups necessary for the interaction with gypsum, there is no need for a preliminary chemical reaction to generate these groups. The siliconate itself is already in its effective form, which means that, unlike traditional water repellents, the new product eliminates the need for elevating the pH of the material formulation in order to induce alkaline activation. The product also produces no VOCs. The active agent itself is astonishingly hydrophilic and water-soluble, resulting in outstanding mixing behavior. When stirred into water, gypsum dry-mix mortars modified with this additive mix very quickly without forming any dust.

When the calcium sulfate hemihydrate is blended with the mixing water, the water-soluble potassium methyl siliconate goes into solution very quickly. While the plaster sets, the siliconate selectively interacts with the growing gypsum crystals, using its hydrophilic silica groups to anchor itself onto the gypsum crystal surfaces. Its hydrophobic methyl groups, however, point away from the crystal surfaces of the calcium sulfate dihydrate being formed.

This orientation causes the siliconate to lose its original hydrophilic properties and form a shield that prevents water from penetrating the gypsum crystals in the set material. When applied in this way, the potassium methyl siliconate makes the material hydrophobic throughout, as evidenced by the tendency of water to bead in cracks on plaster objects in which the additive has been used. In other words, the mechanism of action utilizes the balance between the hydrophilic properties of the active agent before it is anchored in place and the hydrophobic properties of the active agent after it has adsorbed to the gypsum crystals.

The interaction between the siliconate and the gypsum is primarily electrostatic in nature (this is an interaction between ions, i.e., charged particles, either with each other or with polar -OH groups). As the gypsum sets, a monomolecular layer of the active agent is formed on the faces of the growing gypsum crystals, making the capillary surfaces within the structure of the construction material hydrophobic, yet without sealing them off. This means that the outstanding permeability of gypsum construction materials to water vapor remains unaffected.

SILRES® BS Powder S (patent pending) is suitable as an additive for an exceptionally wide variety of gypsum-based dry-mix mortars and can be used at any pH relevant for

practical applications. Because this additive is the active agent itself and not a precursor, its properties take effect with no delay, immediately after the plaster material sets – and not after a preliminary reaction time has elapsed.

Testing Efficacy and Efficiency

The efficacy of the new powdered additive was tested as directed in EN 520, using test objects made of many different kinds of gypsum-based dry-mix mortars. The test objects were prepared as described in EN 196-1, while varying the amount of water repellent used. A formulation with no water repellent (amount used = 0%) served as a reference for each.

The following gypsum dry-mix mortar formulations were studied: a joint filler (pH 9, water-to-solid factor: 0.50), a hand-applied lime-gypsum plaster (pH 12, water-to-solid factor: 0.67), a machine-applied lime-gypsum plaster (pH 12, water-to-solid factor: 0.60), a machine-applied lime-gypsum plaster with a high content of filler (70% carbonates, pH 12, water-to-solid factor: 0.35) and a flooring screed (pH 11, water-to-solid factor: 0.17). Traditional solid water repellents were tested for comparison.

The studies began with a comparison between two traditional, commercially available powdered gypsum water repellents. Each of these products was based on a precursor to the active agent – one carrier-based and the other encapsulated. Comparison studies confirmed that high concentrations of the traditional water repellents had to be used and that the additives either worked poorly in many dry-mix mortar formulations or not at all.

As described earlier and as expected, the pH of the gypsum substrate has a major impact on efficacy. This is because the actual active agent has to be generated *in situ* via alkaline hydrolysis. As such, the encapsulation system is completely ineffective in a joint filler with a pH of 9 (Fig. 4), as the hydrolysis reaction clearly proceeds too slowly at this pH to release enough silica groups.

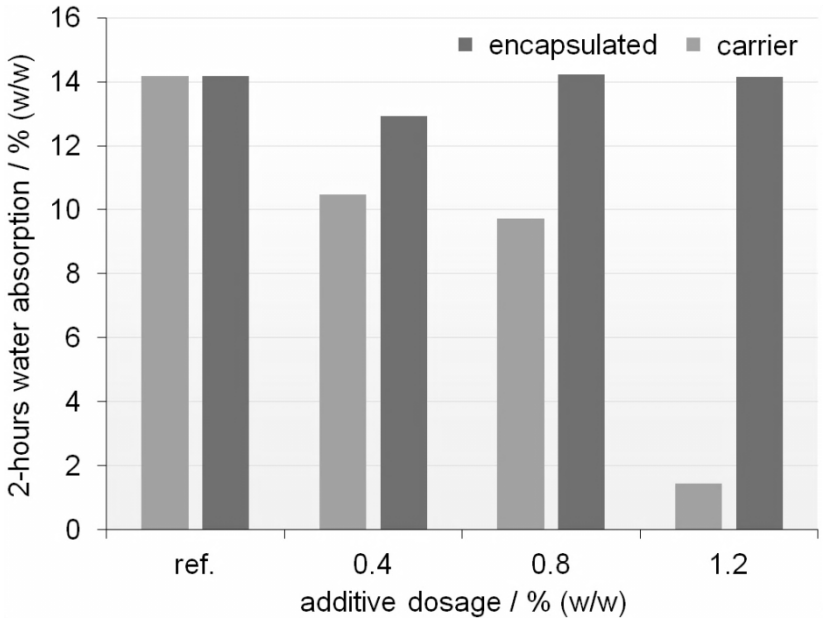


Fig. 4
The effect of traditional, commercially available water repellents in a gypsum-based joint filler (pH 9, water-to-solid factor = 0.50).

The poor efficiency of traditional additives is also evidenced in lime-gypsum plasters for machine applications (Fig. 5): despite the high pH of 12, satisfactory results depend on a high concentration of water repellent.

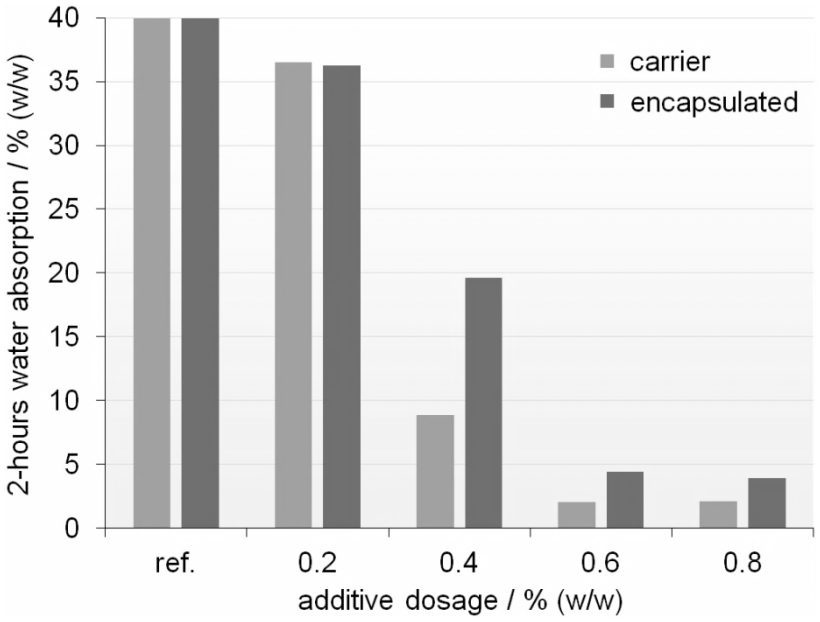


Fig. 5
The effect of traditional, commercially available water repellents in a lime-gypsum plaster for machine application (pH 12, water-to-solid factor = 0.60).

Dry-mix mortar formulations modified with SILRES® BS Powder S behaved very differently, however (figs. 6 and 7). The water absorption measured as a function of additive dosage shows that the new water repellent is highly effective and highly efficient – in all gypsum dry-mix mortar systems and at any pH that typically arises in

gypsum-based formulations. Large amounts of filler in the dry-mix mortar formulation do not increase the values measured for water absorption.

As shown in Fig. 6, an additive concentration of just 0.1% lowers water absorption to below the limit required by the gypsum industry for a gypsum joint filler with a pH of 9. When 0.2% of the new additive is used, the set joint filler absorbs 95% less water than the reference system after two hours of immersion in water. Increasing the amount used to over 0.2% does not reduce water absorption any further.

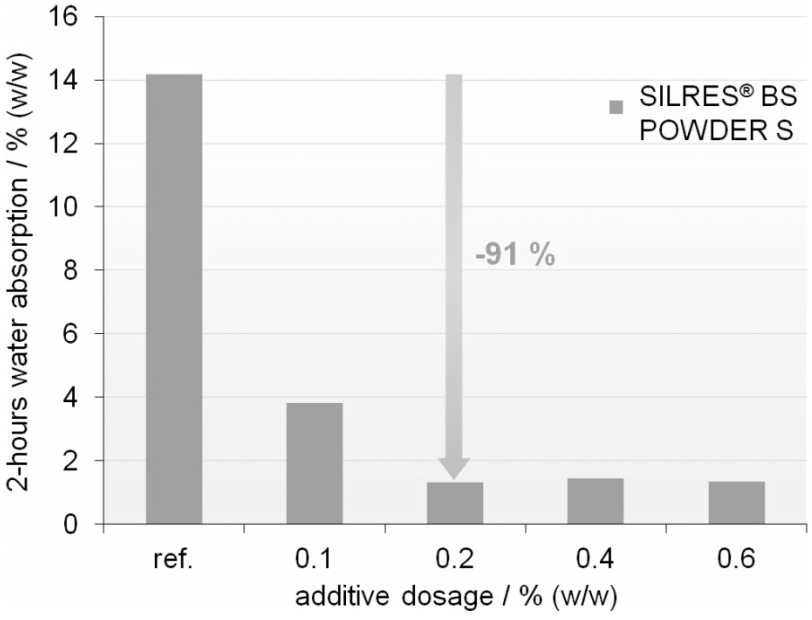


Fig. 6
The effect of the new SILRES® BS Powder S water repellent in a gypsum-based joint filler (pH 9, water-to-solid factor = 0.50)

This is also true when organosilicon water repellents are used in other gypsum-based construction materials, where a point is likewise reached at which increasing concentration does not further increase the desired hydrophobic effects (Fig. 7). While this limit depends on the system, it generally lies below 0.3%. For most gypsum-based dry-mortar formulations, an additive concentration of around 0.2% is enough to lower water absorption values to below 5%.

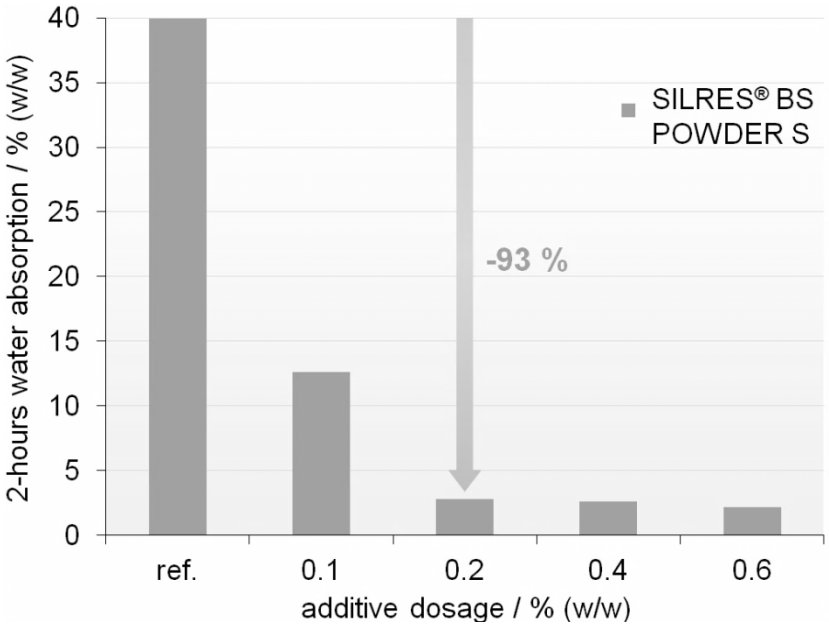


Fig. 7
The effect of the new SILRES® BS Powder S water repellent in a lime-gypsum plaster for machine application (pH 12, water-to-solid factor = 0.60)

A relative reduction of water absorption by 90 % in a lime-gypsum plaster for machine application, consisting of 70 % carbonate filler, showed how SILRES® BS Powder S selectively deposits onto the gypsum crystals and not onto the filler granules – otherwise the large surface area of the fillers would, in both cases, require significantly more than 0.2% to achieve the desired water repellency (no corresponding figure).

The new water repellent suppresses water penetration so effectively that it can keep water absorption of a lime-gypsum plaster to below 5% even after seven days of immersion in water. Moreover, after two years of natural weathering in Germany, the water absorption was below 10 %. No other water repellent was able to achieve this.

Effects of Too Much Additive

As a highly effective water repellent, SILRES® BS Powder S can produce side-effects under certain circumstances. For this reason, tests were performed to establish what properties other than water absorption are affected by the addition of water repellent and to determine the concentrations at which these side-effects occur.

The studies revealed that SILRES® BS Powder S can affect the amount of air pores (determined as directed in EN 1015-7) in fresh mortars that have been combined with water. This effect is particularly pronounced in gypsum plasters for machine application, which contain more air entrainers than hand-applied plasters. When the additive is used at a concentration of 0.2%, for instance, the amount of air pores

diminishes slightly, which can be controlled by adjusting the formulation, i.e., by modifying either the concentration or the type of air entrainer.

A sample study showed, however, that if the additive concentration is exceptionally high (0.5%), the amount of air pores in machine-applied plasters fell by a good 60% compared to a formulation to which no water repellent had been added. When this happens, the fresh mortar can no longer be processed correctly, as it becomes extremely thick under certain circumstances. In other words, there is therefore no reason to use more of this highly effective water repellent than recommended, and this should also be avoided for processing reasons.

The sample study also showed that the additive affects the mechanical strength of the end products. Tensile, flexural and compressive strength all lie within the same range as the reference value at a relatively low additive concentration of 0.2%. At higher concentrations, however, the deaeration process described above tends to increase strength in set mortars when compared to set formulations to which no water repellent has been added. While this side-effect is positive in and of itself, it can be moderated, if need be, by adjusting the formulation.

When the new additive is used at the correct concentration, and any applicable side-effects are offset by adjusting the formulation accordingly, then the fresh mortar can be applied to the substrate and worked as usual – workers do not notice any difference between it and untreated gypsum mortars. This has also been found to be the case for new formulations that manufacturers of gypsum-based construction materials have developed on the basis of SILRES® BS Powder S.

As a result, SAINT-GOBAIN FORMULA was able to improve an existing gypsum-based modelling formulation called ‘Hobbygips waterproof.’ Hobbygips, with a water to solids ratio of 0.30, is used for general casting of decorative items, sculpture and giftware. With the waterproof version of Hobbygips, the decorative elements produced can even be used outdoors. This one-component product produces very hard, strong casts, which set quickly and can be demolded after one hour. Replacing the outmoded water repellent used in the Hobbygips waterproof formulation with SILRES® BS Powder S eliminated the negative effects of traditional powdered water repellents on the processing and working properties. As the soaking behavior was virtually unchanged, and thanks to the good dispersing properties of the dry mortar, the mixing time with water could be reduced by 30 %. This value is now just the same as the regular Hobbygips formulation for use indoors. Even though the dosage level of powdered

water repellent had been reduced by 50 % compared to the outmoded water repellent, resistance to humid environments stayed at the same high level. The positive experiences with the Hobbygips waterproof formulation are currently being transferred to construction material formulations, comprehensive application tests are ongoing.

Conclusion

The gypsum industry now has a highly efficient, powdered water repellent for gypsum-based dry-mix mortars. Even at very low concentrations, this new water repellent reduces capillary water uptake to such an extent that gypsum construction materials can even be used in damp locations (e.g. kitchens, bathrooms, stairwells and garages), thereby solving the problem of poor water resistance in gypsum-based plasters, joint fillers, top-coat materials, flooring screeds and adhesives. Hydrophobicity takes effect as soon as the material has set, eliminating the need for alkaline activation. The new additive could even conceivably be used for exterior applications in certain regions of the world where the climate is relatively dry and where long periods of driving rain are unlikely – e.g., the Middle East or North Africa – as well regions where gypsum coatings are already used on exteriors.

Gypsum joint fillers and plasters containing SILRES® BS Powder S exhibit the same low water absorption properties over their entire surface areas. This characteristic can also be beneficial in terms of subsequent coats of paint, as it makes it possible to compensate for local differences in paint absorption due, for instance, to differences in the thickness of gypsum layers that arise when joint fillers are used for filling joints. The result is an even coat achieved with less paint.

In summary, the new additive offers manufacturers of gypsum-based dry-mix mortars the opportunity to significantly expand their range of gypsum-based dry-mix mortars and open up new markets.

Authors

Dr. Daniel Schildbach
Wacker Chemie AG
Johannes-Hess-Str. 24
84489 Burghausen
Germany

Axel Jabs
Saint-Gobain Formula GmbH
Kutzhütte
37445 Walkenried
Germany

Y. Wang, L. Urbonas, D. Heinz

Wasserbeständigkeit von auf REA-Gips basierten Multi-Komponenten-Bindemittelsystemen

Einleitung

Die durch Feuchtigkeitsaufnahme verursachte Festigkeitsabnahme beschränkt den Einsatz der Calciumsulfat-Bindemittel auf den Innenbereich. Um die Anwendung von Gips auf den Außenbereich zu erweitern, fokussieren sich die Forschungen vor allem auf Methoden, mit denen die Wasserbeständigkeit von Gips verbessert werden kann [1-6]. Die angepasste Zugabe von geringen Mengen Zement sowie bindemittelaktiven industriellen Nebenprodukten wie Steinkohlenflugasche und Hüttensandmehl ermöglicht es, auf Halbhydrat aus REA-Gips basierte Bindemittelmischungen unter Wasser erhärten zu lassen. Dadurch eröffnet sich die Chance, das in Kohlekraftwerken gewonnene Nebenprodukt REA-Gips als Basis für Baustoffe für den Außenbereich einzusetzen.

Ziel der vorgestellten Arbeit ist es, die Wasserbeständigkeit der auf REA-Gips basierten Multi-Komponenten-Bindemittelsysteme zu prüfen. Dabei wurde eine Bindemittelmischung ausgewählt. Das Verhalten der Proben, wie Massen- und Längenänderung und die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften, wurden unter ständiger Wasserlagerung bei 20 °C und 8 °C im Vergleich zu trockener Lagerung im Klimaraum mit einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 % untersucht. Um die Mechanismen besser zu verstehen, wurden zusätzlich die Hydratationsprodukte und das Gefüge unter Verwendung von XRD und REM charakterisiert.

Materialien und Methoden

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden α-Halbhydrat aus REA-Gips, CEM I 42,5 R, Steinkohlenflugasche (SFA) und Hüttensandmehl als Ausgangsstoffe verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe wurde mittels ICP-OES bestimmt (**Tabelle 1**). Die mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementes wurde mittels Röntgenbeugung analysiert und nach der Rietveld-Methode quantifiziert. Der verwendete Portlandzement CEM I 42,5 R enthält 57,5 M.-% C_3S, 13,7 M.-% C_2S, 8,8 M.-% C_3A und 11,8 M.-% C_4AF.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung (M.-%) der Ausgangsstoffe

	CEM I 42,5 R	α-Halbhydrat	SFA	Hüttensandmehl
SiO_2	18,56	0,18	52,04	35,67
Al_2O_3	5,86	0,09	23,18	12,13
Fe_2O_3	3,52	0,28	7,35	1,21
CaO	63,74	37,77	3,40	39,92
MgO	1,76	0,08	1,88	6,20
SO_3	3,17	53,51	0,36	0,14
K_2O	1,28	0,04	3,41	0,53
Na_2O	0,30	0,03	1,09	0,29
Na_2O-äq.	1,14	0,06	3,33	0,63
Freikalk	1,67	n.b.	n.b.	n.b.
GV	1,28	7,06	3,48	0,23

GV-Glühverlust; n.b.-nicht bestimmt

Die Korngrößenverteilung der Ausgangstoffe wurde mittels Laserbeugung untersucht (**Abb. 1**). Die spezifischen Oberflächen der Ausgangsstoffe wurden nach Blaine ermittelt (**Tabelle 2**).

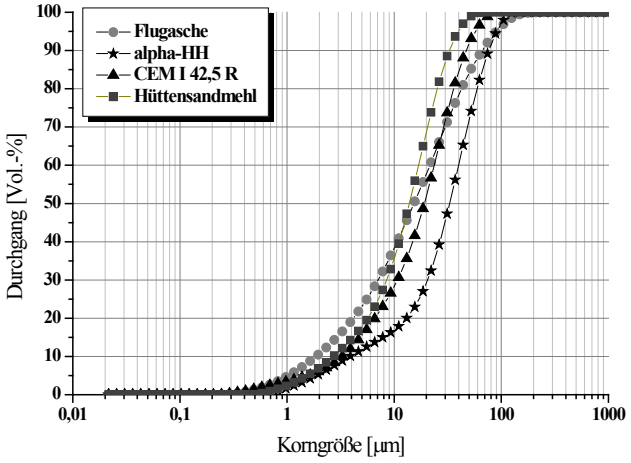


Abb. 1 Korngrößenverteilung der Ausgangsstoffe

Tabelle 2 Spezifische Oberfläche der Ausgangstoffe nach Blaine

	Spez. Oberfläche [cm^2/g]
CEM I 42,5 R	4.000
α-Gips	2.900
SFA	3.600
Hüttensandmehl	4.300

Der Aktivitätsindex der Flugasche wurde nach DIN EN 450 ermittelt. Die Bestimmung des Aktivitätsindexes von Hüttensandmehl erfolgte nach DIN EN 15167-1 (**Tabelle 3**).

Tabelle 3 Aktivitätsindex von SFA und Hüttensandmehl

	2 Tage	7 Tage	28 Tage	90 Tage
SFA	77%	73%	78%	97%
Hüttensandmehl	36%	61%	105%	113%

Zur Untersuchung der Wasserbeständigkeit wurden Pasten- und Mörtelprismen (40 × 40 × 160 mm^3) mit einem w/b-Wert 0,5 in Anlehnung an DIN EN196-1 hergestellt. Die

Mörtelproben enthalten nach Massenanteilen einen Teil Bindemittelmischung und drei Teile CEN-Normsand. Die Zusammensetzung der Bindemittelmischung ist in **Tabelle 4** dargestellt. Als Verzögerer wurde 0,05 M.-% Zitronensäure eingesetzt. Nach der Herstellung wurden die Prüfkörper zuerst für 24 Stunden im Feuchteschrank bei 20 °C mit > 95 % r.F. und bis zur Prüfung in Wasser bei 20 °C oder 8 °C sowie im Normklima bei 20 °C mit 65 % r.F. gelagert. Das Verhältnis von Prüfkörperoberfläche zu Wasservolumen betrug 31 m^2/m^3. Um eine Sättigung der gelösten Ionen in Wasser zu vermeiden wurde das Wasser alle zwei Wochen gewechselt. Zum Vergleich wurden Prismen aus reinem α-Halbhydrat hergestellt und unter denselben Bedingungen gelagert.

Um den Einfluss vom w/b-Wert auf die Wasserbeständigkeit des Bindemittelsystems zu untersuchen, wurde bei der Herstellung von Mörteln mit einem niedrigen w/b-Wert ein PCE-basiertes Fließmittel eingesetzt. Die Dosierung des Fließmittels wurde so bestimmt, dass alle Mischungen ein ähnliches Ausbreitmaß von etwa 16 cm vorweisen.

Tabelle 4 Zusammensetzung der Bindemittelmischung

Probenbezeichnung		**G28H**
Zement : Puzzolan		**20:80**
Bindemittelmischung [M.-%]	α-Halbhydrat	50
	CEM I 42,5R	3
	Steinkohlenflugasche (SFA)	12
	Hüttensandmehl	35

Nach bestimmten Lagerungsdauern wurden aus den Pastenprismen Proben genommen und die Hydratation wurde mit Isopropanol gestoppt. Nach Trocknung bei 40 °C wurde die aufgemahlene Probe mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und die Phasenanteile wurden nach der Rietveld-Methode berechnet.

Längen- und Massenänderung sowie die Festigkeit wurden an jeweils drei Prismen gemessen und der Mittelwert wurde ermittelt. Die Porosität der Probe wurde mittels Hg-Druckporosimetrie untersucht. Das Gefüge und die Kontaktzone zwischen Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung wurden am Dünnschliff mit Hilfe von Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie beobachtet.

Ergebnisse und Diskussion

Massenänderung

In **Abb. 2** und **Abb. 3** ist der Verlauf der Massenänderung von Mörtelprismen während der Wasserlagerung bei 20 °C und 8 °C zu sehen. Die Massen der Mörtelproben G28H bei w/b 0,5 und w/b 0,3 sind praktisch konstant geblieben, während die Masse von Mör-

telproben aus reinem α-Halbhydrat ständig abnahm. In **Abb. 4** ist deutlich zu sehen, dass ein Mörtelprisma aus reinem α-Halbhydrat nach 270 Tagen Wasserlagerung bei 20 °C nur noch halb so groß ist wie die beiden Mörtelprismen G28H. Im Vergleich dazu wiesen die Mörtelprismen G28H (A und B in **Abb. 4**) nach 360 Tagen Wasserlagerung bei 20°C unveränderte Oberflächen auf.

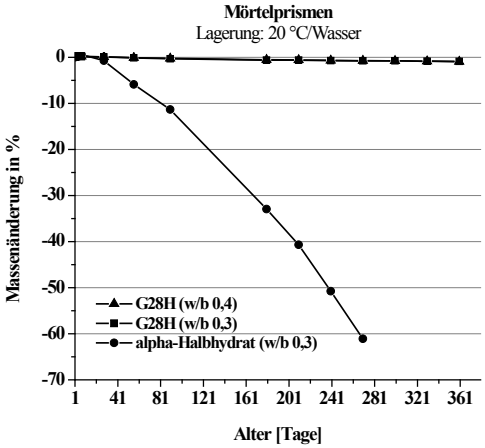


Abb. 2 Massenänderung von Mörtel G28H mit einem w/b-Wert 0,5 sowie w/b 0,3 im Vergleich zu Mörtel aus reinem α-Halbhydrat während der Wasserlagerung bei 20 °C

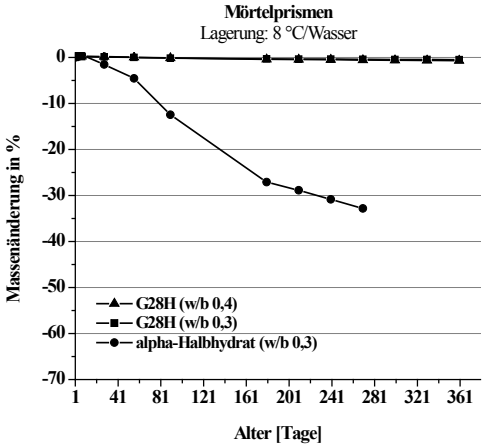


Abb. 3 Massenänderung von Mörtel G28H mit einem w/b-Wert 0,5 sowie w/b 0,3 im Vergleich zu Mörtel aus reinem α-Halbhydrat während der Wasserlagerung bei 8 °C

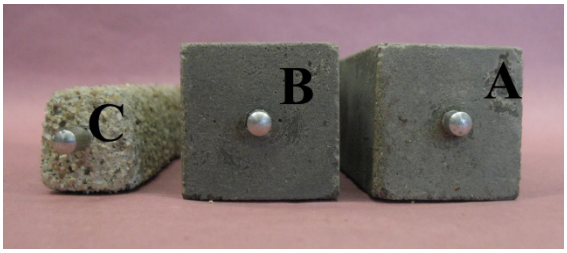


Abb. 4 Fotos von Mörtelprismen nach langer Wasserlagerung bei 20 °C. **A:** G28H (w/b 0,5) nach 360 Tagen **B**: G28H (w/b 0,3) nach 360 Tagen **C**:α-Halbhydrat (w/b 0,3) nach 270 Tagen

Druckfestigkeit

Die Entwicklung der Festigkeit während der Wasserlagerung bei 20 °C und 8 °C sowie der Lagerung bei 20 °C/65 % r. F. wurde verfolgt. Hierbei wurden zwei Einflussparameter untersucht: der w/b-Wert und die Gesteinskörnung. Als Referenz wurden Pastenprismen von reinem α-Halbhydrat mit einem w/b-Wert 0,25 unter den gleichen drei Lagerungsbedingungen untersucht. In **Abb. 5**, **Abb. 6** und **Abb. 7** sind die Druckfestigkeiten von Mörtelprismen G28H (w/b 0,5), Mörtelprismen G28H (w/b 0,3), Pastenprismen G28H (w/b 0,25) und Pastenprismen α-Halbhydrat (w/b 0,25) unter den drei Lagerungsbedingungen dargestellt. Die Pastenprismen aus reinem α-Halbhydrat

haben eine höhere Frühfestigkeit als die Proben der Bindemittelmischung G28H, die Festigkeit der Gipsprobe nahm aber nach 90 Tagen Wasserlagerung ab. Im Vergleich dazu nahm die Festigkeit der Pastenprismen G28H während der Wasserlagerung bei 20 °C sowie bei 8 °C kontinuierlich zu.

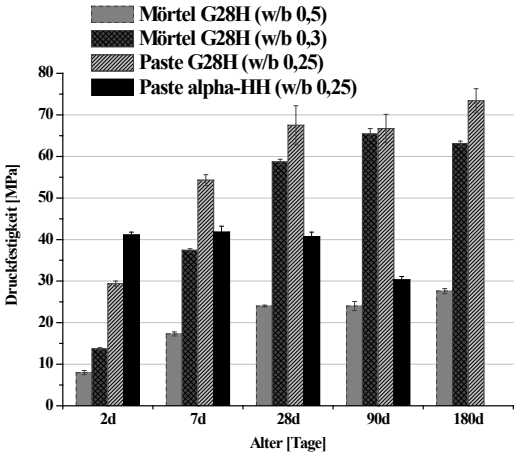


Abb. 5 Einfluss des w/b-Wertes und der Gesteinskörnung auf die Druckfestigkeitsentwicklung während der Wasserlagerung bei 20°C

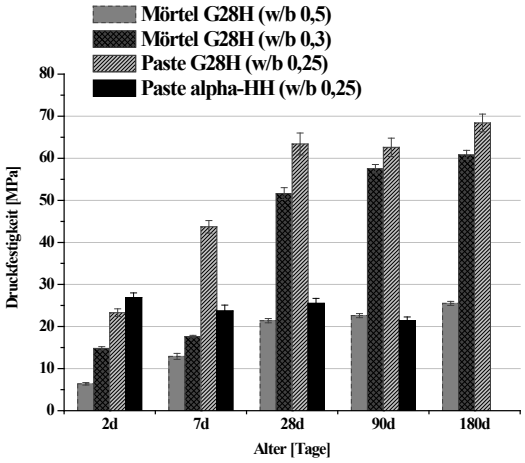


Abb. 6 Einfluss des w/b-Wertes und der Gesteinskörnung auf die Druckfestigkeitsentwicklung während der Wasserlagerung bei 8°C

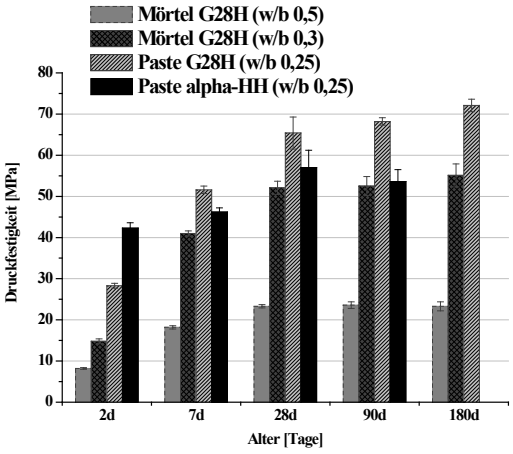


Abb. 7 Einfluss des w/b-Wertes und der Gesteinskörnung auf die Druckfestigkeitsentwicklung während der trockenen Lagerung bei 20°C/65% r.F.

Die Frühfestigkeit der Mörtelproben G28H (w/b 0,3) war niedriger als die der Pastenproben G28H. Nach 28 Tagen Wasserlagerung hingegen wiesen die Mörtelproben G28H (w/b 0,3) eine ähnliche Festigkeit wie die Pastenproben G28H auf.

Die Festigkeit der Mörtelproben G28H mit einem w/b-Wert 0,5 nahm, wie die von Mörtelproben mit einem niedrigen w/b-Wert, während der Wasserlagerung zu. Allerdings

verstärkt die Verminderung des w/b-Wertes von 0,5 auf 0,3 den Anstieg der Festigkeit. Nach 28 Tagen Wasserlagerung ist die Druckfestigkeit von Mörtel G28H (w/b 0,3) mehr als doppelt so hoch wie die von Mörtel G28H (w/b 0,5).

Hg-Druckporosimetrie

Die Porengrößenverteilung der Mörtelproben G28H (w/b 0,3) während der Wasserlagerung wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. **Abb. 8** und **Abb. 9** zeigen, dass die gesamte Porosität der Probe während der Wasserlagerung mit der Zeit abnahm und mehr feine Poren gebildet wurden.

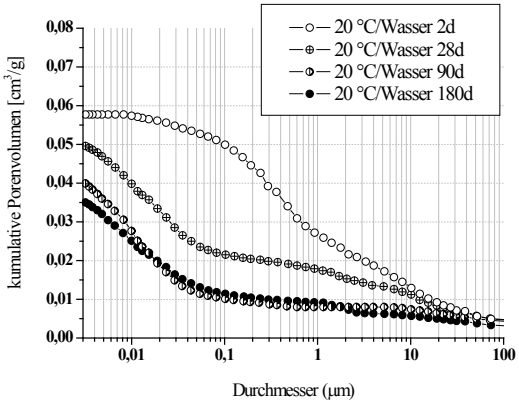


Abb. 8 Die Porengrößenverteilung der Mörtelprobe G28H (w/b 0,3) nach 2d, 28d, 90d und 180d Wasserlagerung bei 20 °C

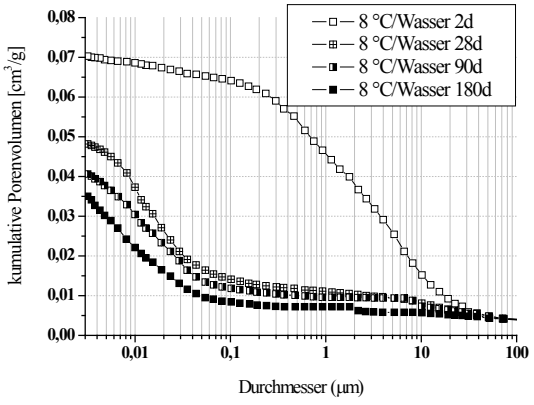


Abb. 9 Die Porengrößenverteilung der Mörtelprobe G28H (w/b 0,3) nach 2d, 28d, 90d und 180d Wasserlagerung bei 8 °C

Frühere Studien zeigten, dass es einen Zusammenhang zwischen der Porosität und der Festigkeit von Gips-Bindemitteln gibt [7]. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen, dass nach 28 Tagen Wasserlagerung die starke Absenkung der gesamten Porosität zu einer deutlichen Erhöhung der Druckfestigkeit führt.

Röntgendiffraktometrie

Die Ergebnisse aus früheren Untersuchungen zeigen, dass eine spätere Ettringitbildung in Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittelsystemen eine große Dehnung und eventuell eine Rissbildung verursachen kann [8]. Zur Untersuchung der Korrelation zwischen der Ettringitbildung und der Dehnung in diesem Gips-Zement-Flugasche-Hüttensandbindemittelsystem wurde der ermittelte Ettringitanteil von Paste G28H mit einem w/b-Wert 0,25 und einem w/b-Wert 0,4 sowie deren Dehnung in **Abb. 10** und **Abb. 11** dargestellt. Bei niedrigem w/b-Wert wurde weniger Ettringit gebildet, die Probe wies aber eine vergleichsweise größere Dehnung auf. Die gemessenen Dehnungen sind demnach nicht allein von der Menge des gebildeten Ettringits abhängig.

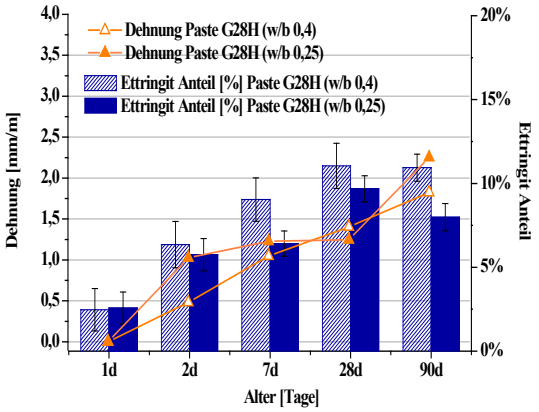


Abb. 10 Dehnungsverlauf der Pastenprismen G28H mit w/b 0,4 und 0,25 sowie die berechneten Ettringitanteile während der Wasserlagerung bei 20 °C

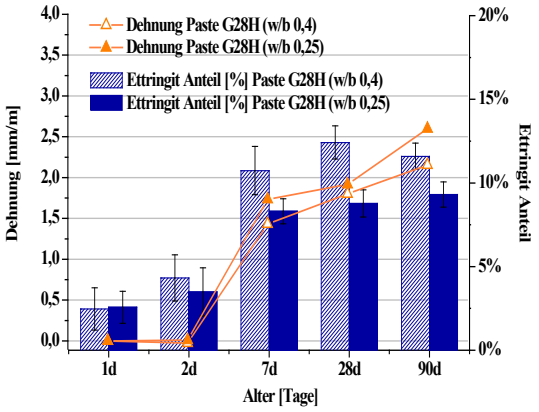


Abb. 11 Dehnungsverlauf der Pastenprismen G28H mit w/b 0,4 und 0,25 sowie die berechneten Ettringitanteile während der Wasserlagerung bei 8 °C

Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Der Randbereich von Mörtelprismen G28H (w/b 0,3) wurde nach 180d in Wasser bei 20 °C mittels Lichtmikroskopie betrachtet. Die Bindemittelmatrix verteilt sich homogen im gesamten Bereich (**Abb. 12**).

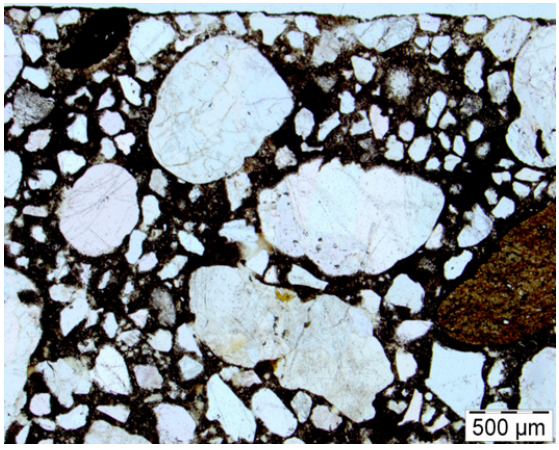


Abb. 12 Lichtmikroskopie am Dünnschliff; Randbereich der Mörtelprobe G28H (w/b 0,3) nach 180 Tagen in Wasser bei 20 °C (oben->unten: Außen->Innen)

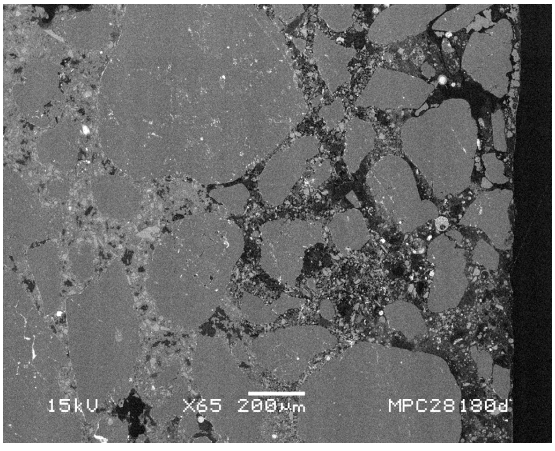


Abb. 13 REM-Aufnahme am Dünnschliff; Randbereich der Mörtelprobe G28H (w/b 0,3) nach 180 Tagen in Wasser bei 20 °C (rechts->links: Außen->Innen)

Die REM-Aufnahme am Dünnschliff zeigt, dass nach 180 Tagen Wasserlagerung die Auslaugung von Gips im Randbereich bis zu einer Tiefe von etwa 0,8 mm stattfindet (**Abb. 13**).

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu einer reinen Gipsprobe das Gips-Zement-Flugasche-Hüttensandbindemittelsystem mit 50 M.-% α-Halbhydrat eine deutlich bessere Wasserbeständigkeit aufweist. Die Hydratation des Hüttensandes und damit die Absenkung der Porosität während der Wasserlagerung führten zu einer kontinuierlichen Zunahme der Druckfestigkeit. Ein niedriger w/b-Wert ermöglicht eine starke Festigkeitserhöhung der wassergelagerten Proben.

Die Zugabe von Gesteinskörnung hat keinen Einfluss auf die Tendenz des Festigkeitsanstieges während der Wasserlagerung. Nach 28 Tagen in Wasser erreichten die Mörtelprismen mit der Gips-Zement-Flugasche-Hüttensand-Bindemittelmischung eine ähnliche hohe Druckfestigkeit wie die Pastenprismen.

Danksagung

Diese Arbeit war Teil des IGF-Vorhabens (AiF17117N) der VGB Forschungsstiftung und wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie gefördert.

Literatur

[1] S. Zhong, K. Ni, J. Li, Waste Management, (2012).
[2] G. Camarini, J.A. De Milito, Constr Build Mater, 25 (2011) 4121-4125.
[3] A. Colak, Cement and Concrete Research, 32 (2002) 109-115.
[4] K. Kovler, Cement and Concrete Research, 28 (1998) 423-437.
[5] K. Kovler, Cement and Concrete Research, 28 (1998) 523-531.
[6] P. Yan, W. Yang, X. Qin, Y. You, Cement and Concrete Research, 29 (1999) 349-354.
[7] M. Singh, M. Garg, Cement and Concrete Research, 26 (1996) 449-456.
[8] Y. Wang, L.Urbonas, D. Heinz, in: 18.ibausil, Weimar, 2012, pp. 424-431.

Autoren

Ying Wang, M.Sc.
Dr.-Ing. Liudvikas Urbonas
Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
cbm Centrum Baustoffe und Materialprüfung, TU München
Baumbachstraße 7, 81245 München

Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Никитина О.В., Митрохина Е.В.

Влияние полимерсиликатной жидкости на водостойкость композиционных фторангидритовых вяжущих.

Востребованность в гипсосодержащих материалах постоянно возрастает в связи с незначительными энергозатратами, благоприятными эксплуатационными характеристиками, способностью обеспечивать микроклимат в помещении и экологическую безопасность. Применение гипсовых и ангидритовых материалов из неводостойких вяжущих хорошо известно, их применение ограничено низкой водостойкостью, высокой ползучестью и недостаточной морозостойкостью. Исследованиями по повышению водостойкости гипсосодержащих материалов занимаются многие ученые, однако основными способами повышения водостойкости остаются разработка гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, композиционных гипсовых вяжущих на основе высокопрочного гипса и использование кремнийорганических жидкостей /1,2/.

В связи повышенными гидрофильными свойствами и высокой пористостью затвердевших гипсосодержащих вяжущих и материалов на их основе, используемых для проведения ремонтных или восстановительных работ необходима объемная защита поверхности от увлажнения при сохранении паро- и воздухопроницаемости камня. Достоинством гидрофобизованных покрытий являются хорошие водоотталкивающие свойства за счет гидрофобных органических радикалов метилсиликоната натрия, образованных на поверхности, которые взаимодействием с адсорбированной влагой создают структуру с водоотталкивающими свойствами, при этом гидрофильные органические радикалы в виде силоксановых групп связаны с поверхностью адгезионными связями. Существенным недостатком образуемых пленок является невысокая стойкость против длительного действия воды.

На кафедре СМиТ ТГАСУ проводятся исследования по получению водостойких гипсосодержащих вяжущих и материалов на их основе с использованием фторангидрита, гипсосодержащего отхода производства плавиковой кислоты Сибирского химического комбината. Основными положениями при проведении исследований являлись создание в системе оптимальных условий для формирования кристаллов двуводного гипса, экранированных новообразованиями низкоосновных гидросиликатов мелкозернистой структуры с одной стороны, и создания условий протекания химических реакций по образованию структурообразующих компонентов в порах и на поверхности изделий - с другой. В качестве основных добавок использованы добавки активаторы твердения ангидрита в количестве 2 % от массы фторангидрита и добавки микронаполнители, выбор которых обоснован величиной пуццоланизирующего эффекта. Предварительные исследования показали, что фторангидритовое вяжущее, полученное нейтрализацией фторангидритового сырья известью-пушонкой с добавкой активатора твердения в виде сульфата натрия (ФВ) имеет высокое водопоглощение и низкую водостойкость. Разработанные составы композиционных фторангидритовых вяжущих (КФВ) обладают пониженным

водопоглощением при повышении водостойкости (рис.1,2). На рисунке 1,2 представлены результаты исследований по влиянию гидрофобизирующих жидкостей на водостойкость композиционных фторангидритовых вяжущих состава, масс %: известь-пушонка -15,3, кирпичная пыль - 45,9, портландцемент - 8, фторангидрит - 31, сульфат натрия - 0,6. Оптимальные составы и свойства разработанных композиционных ангидритовых вяжущих представлены в работе /3/. Основными способами обработки образцов являлись способ введения гидрофобизующих жидкостей в состав смеси (рис. 1) и поверхностная обработка образцов (рис. 2).

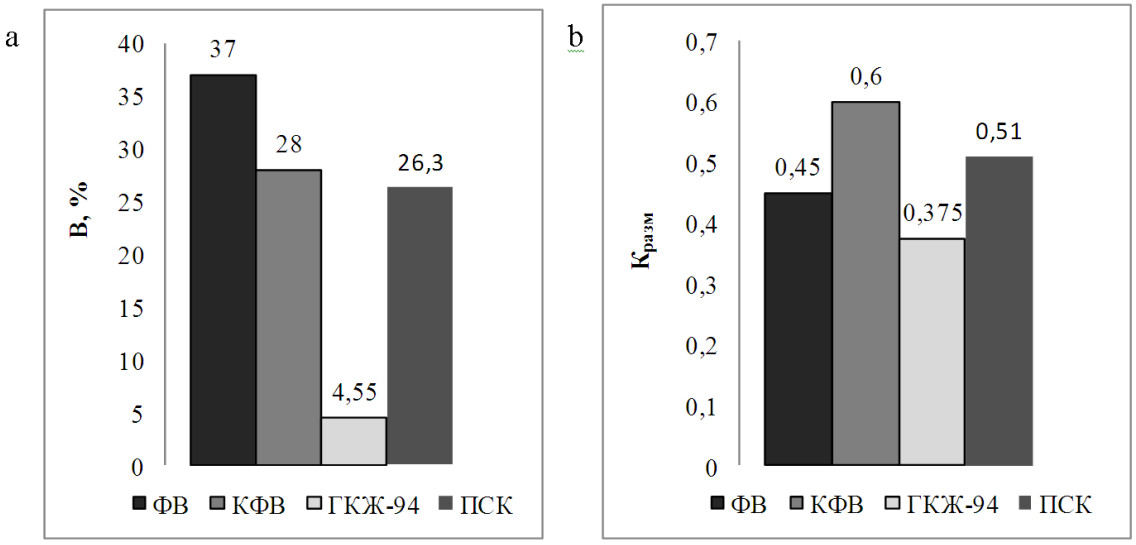


Рис. 1. Влияние гидрофобизаторов на водопоглощение (a) и водостойкость (b) образцов при введении их в состав смеси

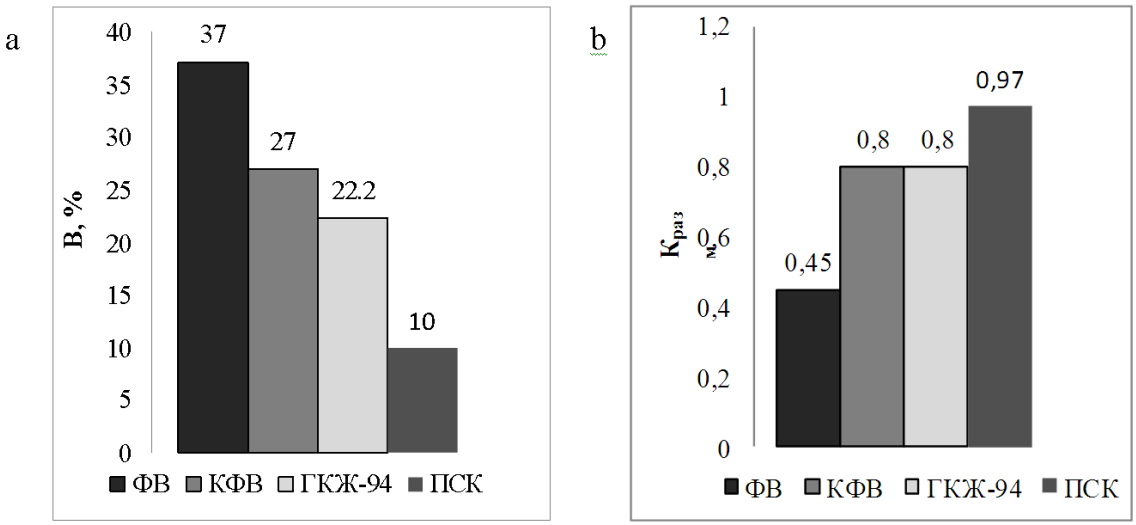


Рис. 2. Влияние гидрофобизаторов на водопоглощение (a) и водостойкость (b) образцов при нанесении на поверхность затвердевшей смеси

В качестве гидрофобизующих составов использованы кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 и полимерсиликатная жидкость (ПСК и ПСК^{м}). Модифицированная полимерсиликатная жидкость «подкислена» водной вытяжкой фторангидрита до стадии нейтрализации при следующем соотношении компонентов, масс %: жидкое стекло 6,70 – 6,75; водный раствор метилсиликоната натрия 5,45 – 5,50; кислый фторангидрит 1,00 – 1,50; вода 86,35 – 86,80. Соотношение компонентов и их количество получены в ходе проведенных экспериментов. Количество фторангидрита выбрано в ходе проведенных экспериментов, в результате которых установлено, что при содержании фторангидрита меньше 1 коагуляция коллоидных частиц смеси либо не наступает, либо наступает очень медленно. А при концентрации больше 1,5 она наступает очень быстро. В качестве водного раствора метилсиликоната натрия можно использовать любую серийно выпускаемую кремнийорганическую жидкость ГКЖ-11П, ГКЖ-11Н, ГКЖ-94. В разработанных составах использована кремнийорганическая жидкость ГКЖ-11П. Способ приготовления композиции заключается в следующем. Предварительно производят весовую дозировку компонентов. Затем в чистый смеситель наливают отмеренное количество натриевого жидкого стекла, водного раствора метилсиликоната натрия, воду и после тщательного перемешивания в смесь добавляют необходимое количество фторангидрита и осуществляют тщательное перемешивание до получения однородной смеси. Через полчаса готовую композицию фильтруют. Это необходимо для того, чтобы удалить из полученной композиции нерастворимые в воде соединения в виде нерастворимого сульфата кальция $CaSO_4$ и фторида кальция CaF_2.

По результатам исследований установлено, что при непосредственном введении в состав смеси водопоглощение образцов снижается при использовании гидрофобизатора, а в составах с использованием полимерсиликатной жидкости водопоглощение образцов снижается незначительно с 28 % - у КФВ без введения гидрофобизаторов до 36,3 % у образцов с введением гидрофобизаторов. При этом водостойкость образцов по величине коэффициента размягчения ($К_{разм}$) значительно ниже. При использовании способа поверхностной обработки водопоглощение образцов, обработанных полимерсиликатной жидкостью, снижается, а водостойкость образцов существенно повышается, что показывает эффективность поверхностной обработки полимерсиликатной жидкостью.

Эффект воздействия полимерсиликатной жидкости обоснован влиянием каждого компонента и суммарным эффектом воздействия на поверхность затвердевшего КФВ. Жидкое стекло с плотностью 1,25 и менее, проникает в приповерхностные слои камня и под влиянием углекислого газа воздуха подвергается гидролизу с образованием гидрогеля кремневой кислоты и карбонат натрия. Последний, мигрируя к поверхности камня, смывается водой, а гидрогель кремневой кислоты кальматирует поверхностные поры за счет взаимодействия с гидроксидом кальция – одним из компонентов системы твердения – с образованием низкоосновных гидросиликатов. Гидрогель кремневой кислоты представляет собой нанодисперсную систему с высокой концентрацией адсорбционных центров по отношению к молекулам метил- и этилсиликоната натрия, что способствует формированию тонкой однородной защитной гидрофобизующей пленки на поверхности продукта твердения. В полученном растворе в связи с

хорошим химическим сродством возможно образование кремнийорганических силикатов, что существенно ускоряет процесс обезвоживания и разложения силиката натрия с образованием геля кремнезема. Кремнийорганические силикаты обладают высокими адгезионными свойствами и способны образовывать прочную защитную пленку на поверхности материала. Дополнительные гидрофобные свойства придают гидрофобные органические радикалы метисиликоната натрия.

Для уточнения основных структурообразующих веществ проведен рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ образцов. По результатам рентгенофазового анализа, представленного на рис. 3, у контрольных образцов установлены линии дифракционных максимумов нерастворимого ангидрита с d, Å (3,49; 3,86; 3,89; 3,11; 2,85; 2,46; 2,32; 2,26; 2,20; 1,86; 1,21), незначительные по интенсивности линии, соответствующие растворимому ангидриту с d, Å (3,01; 2,80) и двуводному гипсу, с d, Å (4,27; 3,79; 3,16; 3,06; 2,87; 2,59; 2,49; 1,68). Линии дифракционных максимумов с d, Å (4,46; 3,99; 2,87; 2,73; 2,45; 1,82) соответствуют образованию в системе низкосульфатной формы гидросульфоалюминатов кальция ($3CaO x Al_2O_3 x CaSO_4 x 12H_2O$). Дифракционные максимумы с d, Å (4,82; 4,29; 4,25; 4,20; 4,17; 3,75; 2,70) соответствуют анортитоподобным алюмосиликатам ($CaO x Al_2O_3 x 2SiO_2$). Кроме того в системе дополнительно образуются тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты, с d, Å (5,60; 3,07; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67; 1,50), арогонит, с d, Å (3,27; 3,39; 3,02; 2,86; 2,69) , портландит, с d, Å (4,93; 2,63; 1,93; 1,79).

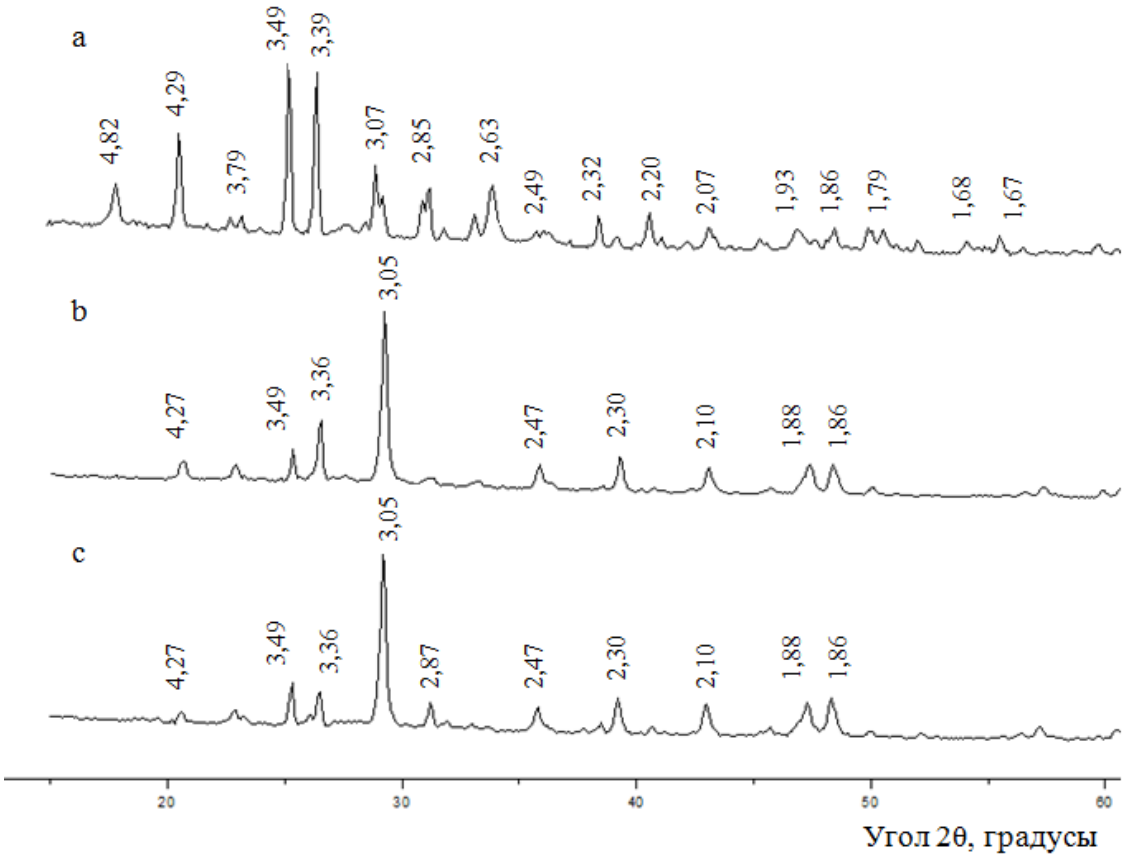


Рис. 3 – Рентгенограммы контрольных образцов (а), образцов, обработанных ПСК (b) и обработанных ПСК^{м} (c)

Рентгенограммы образцов, обработанных полимерсиликатной жидкостью, без подкисления вытяжкой фторангидрита (ПСК) и с подкислением (ПСК^{м}) (рис. 3) практически не отличаются. По данным рентгенофазового анализа в составе композиции присутствует в основном, гидросиликаты кальция в виде окенита (3CaOx6SiO2x6H2O), с d, Å (4,27; 3,56; 3,22; 3,07; 3,05; 2,68), некоита с d, Å (3,36; 2,82; 2,47). Дифракционные максимумы с d, Å (4,38; 2,68; 1,88) соответствуют натриево-кальциевым силикатам. При этом дифракционные максимумы ангидрита незначительны d, Å (3,49; 3,01; 2,85; 2,67; 1,64; 1,59), дифракционные максимумы портландита отсутствуют. Электронно-микроскопический анализ образцов до стадии поверхностной обработки (рис. 4, а) представлен иглообразными кристаллами двуводного гипса, мелкокристаллической структурой, состоящей из низкоосновных гидросиликатов и крупных частиц наполнителя, в виде нерастворимого ангидрита и частиц кирпичной пыли.

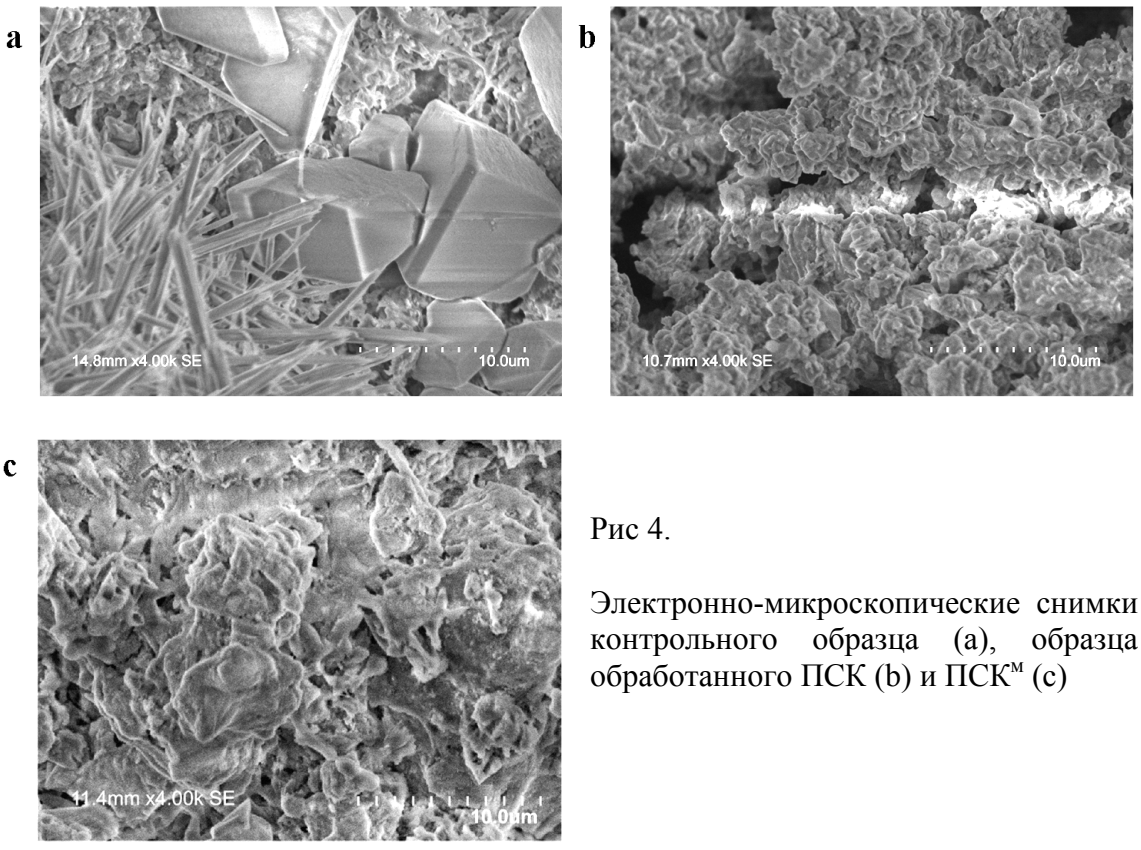


Рис 4.

Электронно-микроскопические снимки контрольного образца (а), образца обработанного ПСК (b) и ПСК^{м} (c)

Результаты микроскопических исследований образцов, обработанных ПСК (рис. 4, b) показывают, что структура образца представляет собой систему агрегированных комплексов в виде гидросиликатов на поверхности структурообразующих компонентов. Однако пористость достаточно высока.

Обработка модифицированной композицией (ПСК^{м}) приводит к уплотнению образующихся на поверхности комплексов, уплотнению ее структуры и уменьшению пористости (рис. 4, с). Причем подкисление системы

кремнийорганическая жидкость - жидкое стекло водной вытяжкой ФТА (ПСК^{м}) интенсифицирует процесс гидролиза жидкого стекла и образование гидрогеля, в результате пленка получается более монолитной.
Кроме того, образуется когезионная связь между ионами SO_4 раствора и гипсосодержащего изделия. За счет этого происходит кальматация пор и заполнение их труднорастворимыми в воде соединениями, что обеспечивает эффект повышения прочности и снижение водопоглощения. Эффект гидрофобизации достигается за счет того, что раствор метилсиликоната натрия образует полиалкилсиликоновую пленку, которая, не препятствуя испарению воды, обеспечивает защиту от увлажнения.
Таким образом, использование полимерсиликатной жидкости позволяет решить техническую задачу, которая заключается в кальматации пор поверхностного слоя гипсосодержащего изделия в основном гидросиликатами и создание армирующей структуры новообразований в порах изделий одновременно с обеспечением возможности беспрепятственного испарения воды из гипсосодержащего изделия и обеспечением объемной гидрофобизации.

Список литературы:

/1/ Коровяков В.Ф.; Перспективы производства и применения в строительстве водостойких гипсовых вяжущих и изделий // Строительные материалы, - 2008. №3. С.65-67

/2/ Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей редакцией А.В.Ферронской.-М.: Издательство АСВ, 488с

/3/ Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Никитина О.В., Держанская Е.В., Фишер Х-Б. Композиционные вяжущие вещества для сухих строительных смесей // Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве: Международный сборник научных трудов. – Новосибирск, 2013. – С. 258-260

Abstract to the report titled: "The influence of polymer-silicate liquid on water resistance of composite binders of acid fluorides", by Anikanova, L.A., Kudyakov, A.I., Nikitina, O.V., Mitrohina, E.V.
(Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia)

Due to enhanced hydrophilic properties and high porosity of hardened gypsum-containing materials a surface protection against moisture by means of water repellent compositions is necessary. At present time mainly organosilicone fluids are used to increase water resistance.

The surface treated with hydrophobized coating has good water-repellent properties while saving steam and air permeability of stone.

Hydrophobic organic radicals of sodium methylsiliconate formed on the surface through interaction with adsorbed moisture create a structure with water-repellent properties. Hydrophilic organic radicals in the form of siloxane groups are connected with the surface of the adhesive bonds. A significant disadvantage of the formed films is a low resistance against the long term water action.

The report presents the research results on influence of traditional water repellent GKJ-94 and of polymer-silicate liquid on water absorption and water resistance of composite binders of acid fluorides. Basic principles in current research were: creation of optimal conditions for the formation of crystals of calcium sulfate dehydrate, screened with neoplasms of low-basic hydrosilicate of fine-grained structure on one side and creating conditions for chemical reactions of hardening the structure-forming components in the pores and on the surface of products on the other side.

As a binder composite binder of acid fluoride was used, which consists of gypsum-containing wastes of hydrofluoric acid of Siberian chemical combine neutralized with hydrated lime, brick dust and anhydrite hardening activator.

The main methods of samples treatment were method of introducing water repellent liquids in the mixture composition and surface treatment of samples.

As water repellent compositions organosilicon liquid GKJ-94 was used together with polymer-silicate liquid and polymer-silicate liquid (PSL) with the addition of the aqueous extract of acid fluoride (PSL^m) at the following mixture ratio, mass %: liquid glass 6,70 – 6,75; aqueous solution of sodium methylsiliconate 5,45 – 5,50; acid fluoride (high acid content) 1,00 – 1,50; water - 86,35 – 86,80. The ratio of the components and their amount obtained in the course of the experiment. Hydrated lime amount was defined during experiments. As a result it was found that when the amount of acid fluoride is less than 1, coagulation of colloidal particles mixture either does not occur, or occurs very slowly. When concentration is more than 1,5 it occurs very quickly. It is noted that as a water solution of sodium methylsiliconate any organosilicone fluid can be used e.g. GKJ-11P, GKJ-11N, GKJ-94. In the developed compositions organosilicone fluid was used.

The choice of polymer-silicate liquid is proved by studying the influence of each component and the total effect of its influence on the porous surface. Liquid glass which has a density of 1,25 and less, penetrates into the near surface layers of stone and under the influence of carbon dioxide undergoes hydrolysis. The result is a hydrogel of the silicic acid and sodium carbonate.

Sodium carbonate when migrating to the surface of the stone is washed off, and silica hydrogel fills the surface pores due to the interaction with calcium hydroxide (one of the components of hardening system) with the formation of low-basic hydrosilicate.

Hydrogel silicic acid is a nanodispersion system with high concentration of adsorption centres in relation to the molecules of sodium methyl - and ethylsiliconate. This contributes to the formation of a thin homogeneous protective water repellent film on the surface of hardening product. Due to similar chemical composition in the obtained solution the formation of organosilicon silicates is possible. This significantly accelerates the process of dehydration and decomposition of sodium silicate with the formation of silica gel. Organosilicon silicates have high adhesive properties and are able to form a solid protective film on the surface of the material. Extra hydrophobic properties are provided by hydrophobic organic radicals of sodium methylsiliconate. Treatment of modified compositions (PSL^m) leads to the compression of the formed on the surface complexes, compaction of its structure and reduction of porosity. And acidification of the system organosilicon fluids - liquid glass with aqueous extract of acid fluoride (PSL^m) intensifies the process of hydrolysis of liquid glass and formation of hydrogel, so the film is more monolithic.

It is shown that, also a cohesive bond is formed between ions of SO_4 solution and gypsum-containing product. Clogging of pores occurs and their filling with hardly soluble in water compounds, thus providing the increase in strength and reduced water absorption.

Effect of hydrophobization is achieved due to sodium methylsiliconate solution forming studying polyalkyl silicone film, which provides protection from moisture while not interfering with water evaporation.

Thus, the report deals with the use of polymer-silicate liquid for the technical challenge, that is filling of pores in surface layer of the gypsum-containing product and forming reinforcing patterns of tumors in the pores of the products with a possibility of unimpeded evaporation of water from the gypsum-containing products and providing volume hydrophobization.

Aboytes, J., Hampel, Ch., Wolter, A., Hummel, H.-U.

Influence of additives in ternary systems: gypsum, water & impurities

Background

One of the most substantial discussions in every industry is sustainability as it has been set as an end-goal to every process. This approach has been proven as a source of innovation, implying an action with manageable impact on the environment and a more effective way on the use of the resources. The significance of sustainability in the construction industry has been recognized in recent years, especially with respect to the consumption of energy and natural resources. With the increase of energy costs, there is a rising need to reduce energy consumption, as well in the wallboard production and of gypsum-based products [1,2,3,4].

The production of gypsum wallboard starts with high-quality materials that are obtained from natural and/or industrial sources. The optimization of the manufacture of wallboard is a major target for the building materials industry. Admixtures, i.e. copolymers such as poly carboxylate ether (PCE), are widely used as additives to decrease the water demand without affecting the workability of the cementitious and gypsum systems. The limiting factors for the use of PCEs in the production of gypsum-based products are impurities of the raw materials. The purity of the natural stucco varies due to its origin; the type and amount of impurities fully depend on the source location of the quarry or mine, resulting in a unique composition for each kind of stucco [5]. The presence of certain impurities, such as swelling clays, could result on an incompatibility with the admixtures that would affect directly the workability.

The design and evaluation of model systems is imperative to understand the interaction between PCE-based superplasticizers and stucco. The capabilities of a series of copolymers were evaluated to determine which formulation would increase the productivity of the manufacture line, without being affected by impurities.

Regarding the influence of impurities, this work will be solely focused on bentonite as a minor constituent in gypsum due to its high swelling capacity. Bentonite is a rock formed of highly colloidal and plastic clays, composed mainly of montmorillonite, a clay mineral of the smectite group. Bentonite may also contain some quartz and/or cristobalite [6, 7]. This expandable clay is considered to be one of the materials that mainly affect the performance of the a. m. admixtures because of its ability to adsorb significant amounts of PCA on its surfaces and within its interlayered structure [8, 9].

A systematic approach was developed with polycarboxylate superplasticizers and their interaction with beta-hemihydrate and bentonite containing systems. Understanding the interaction between the superplasticizers with stucco and bentonite is decisive to develop optimized admixtures with functional application in the building materials industry. Different tests were performed to determine the working mechanism of the admixtures on several gypsum types and the fluctuations on the performance when the impurity is added [10, 11, 12]. Three scenarios were defined (gypsum; gypsum and polymer; gypsum, clay and polymer) to provide a basis for comparison.

Experimental

Materials

Nine different polycarboxylate ethers (A-I) were synthetized via copolymerization as shown in Table 1. The first series of polymers had a pure methacrylic acid backbone with methoxypoly(ethylene glycol) side chains (MPEG2000MA). Polymers were synthesized via copolymerization of MAS and MPEG2000MA. The second series of polymers consisted of a mix backbone (methacrylic and acrylic acid) with methoxypoly(ethylene glycol) side chains. Polymers were synthesized via copolymerization of AS with MPEG2000MA. The polymer architecture in the first and second series, kept the side chain length constant and varied on the side chain density (Acid/Ester).

Table 1. Detailed information of the investigated PCE samples

Series	Name	Backbone	Side chain length [g/mol]	Acid/ Ester [C:E]
1	A	MAS	2000	1
	B	MAS	2000	3
	C	MAS	2000	6
	D	MAS	2000	9
2	E	MAS + AS	2000	1
	F	MAS+ AS	2000	3
	G	MAS + AS	2000	6
3	H	MAS	59	1
	I	MAS	59	3

Copolymerization of methacrylic acid and hydroxypropyl methacrylat (HPMA) provided the third series of polymers with a pure methacrylic acid backbone. The polymer architecture kept the side chain length constant and varied on the side chain density. The main difference between the polymers synthetized with MPEG2000MA against HPMA is the side chain length. The MPEG2000MA series have a longer side chain length than the HPMA series.

For this investigation, the gypsum material, which is currently used in wallboard production, is a natural β-hemihydrate. The swelling clay tested is a synthetic bentonite from the company Sigma-Aldrich. Particle size distributions were obtained by laser diffraction measurements; surface areas were obtained from BET and Blaine methods. Due to specific surface areas, the water-to-gypsum ratios (w/g) used to mix them, varied from type to type. The w/g was determined to be set where the slump flow reached a value between 140-150 mm; this would be considered as the starting point of the series of tests. The properties from these materials are summarized in Table 2.

Table 2. Properties of the powder materials

Sample	Particle Size Distribution	BET value [m^2/g]	w/g	Blaine value [g/cm^3]
Turkey Natural β – Hemihydrate	d(0.1): 1.293 µm d(0.5): 6.435 µm d(0.9): 29.919 µm	7.489	0.71	2.52
Sample	**Particle Size Distribution**	**BET value [m^2/g]**	**w/g**	**Swelling Percentage**
Sigma-Aldrich Bentonite	d(0.1): 2.471 µm d(0.5): 10.796 µm d(0.9): 24.108 µm	29.658	7.94	30.2%

Performance Tests

A gypsum paste is prepared by adding the 200g of stucco to the water containing the plasticizer for 15 seconds, followed by a 15 seconds waiting time and finally, 30 seconds of mixing. By already established methods, slump flow performance (hollow cylinder $ø_{inside}$ = 50 mm, height = 51 mm) and setting times (knife and thumb pressure) were measured.

Adsorption Measurements

Adsorption of plasticizer was determined by analyzing the concentration of plasticizer present in the aqueous phase, through calculating the Total Organic Carbon (TOC) left in the pore water solution with a Shimadzu TOC Analyzer. The pore solution was removed through a 0.45 µm Nylon filter by pressure filtration from the slurry after centrifugation. The pore solution was first diluted 1:1 with 0.1N HCl and subsequently, diluted 2:50 with bi-distillate water before the TOC measurements were applied. The amount of plasticizer bound to the gypsum slurry was calculated from the TOC contents using a reference measurement of the aqueous polymer solution by the difference between the added and the measurement content of organic carbon. The TOC content of the plain gypsum mix was taken into account. Each slurry sample was used for both, performance and adsorption measurements.

Results and Discussion

When working with natural stucco, there is always a chance of detrimental impurities to be existent in the stucco composition. The presence of certain impurities, such as swelling clays, would diminish the dispersing behavior of the PCE. In Figure 1 a comparison between a slurry without bentonite and a slurry with 1% bentonite in weight was made by testing a PCE from the synthetized series.

Figure 1 is quite revealing in several ways. First, there is a main difference in the slump behavior between the two systems. The bentonite has a strong effect on the flowability of the slurry; therefore the slump flow of the system with bentonite is drastically affected. Second, it leads to a further understanding of the mechanism of action of the PCE. It is known that the workability of the slurry is fully linked to the adsorption of the PCE on the HH particles [13, 14].

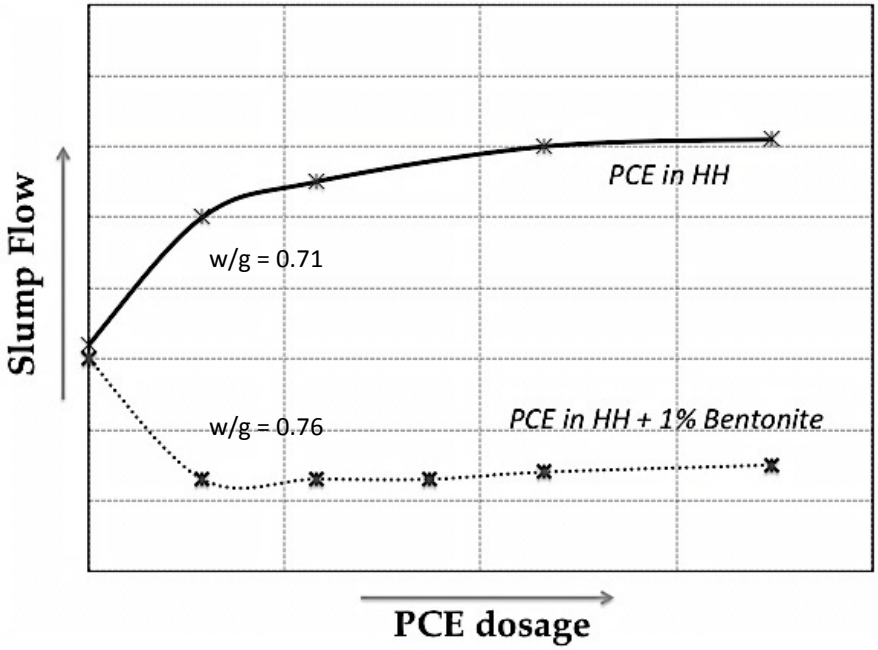


Figure 1 - Effect of the bentonite in the slurry

When a PCE is adsorbed, electrostatic and steric forces are able to improve the flow of the slurry. Nevertheless, the bentonite possesses a layered structure that allows a variety of interactions with polymers, which can affect and can be detrimental for the workability of the slurry [15]. Bentonite particles offer three types of surfaces to the macromolecules: external basal plane, edge surfaces and the interlayered surfaces (Figure 2). The polymer can adsorb on the external basal plane or on the edge surfaces, presenting a similar adsorption as the hemihydrate particles. In addition, the bentonite layers are able to expand when immersed in water, the polymer also adsorbs on the interlayered surfaces and even eases the expansion by accelerated water uptake. This behavior inhibits the PCE to fully interact with the gypsum particles, hence it creates the reduction on the dispersing power shown in Figure 1.

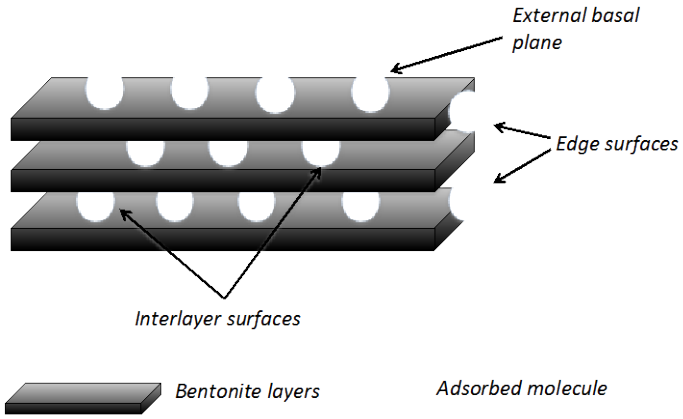


Figure 2 - Adsorption surfaces of the bentonite

Swelling clays, like bentonite, interact through the three surfaces in mainly three different ways: electrostatic interaction, cation-dipole interaction and intercalation [16]. To distinguish the difference between the adsorption of the bentonite and the hemihydrate, pure bentonite and hemihydrate were evaluated with a PCE of the synthetized series on Figure 3.

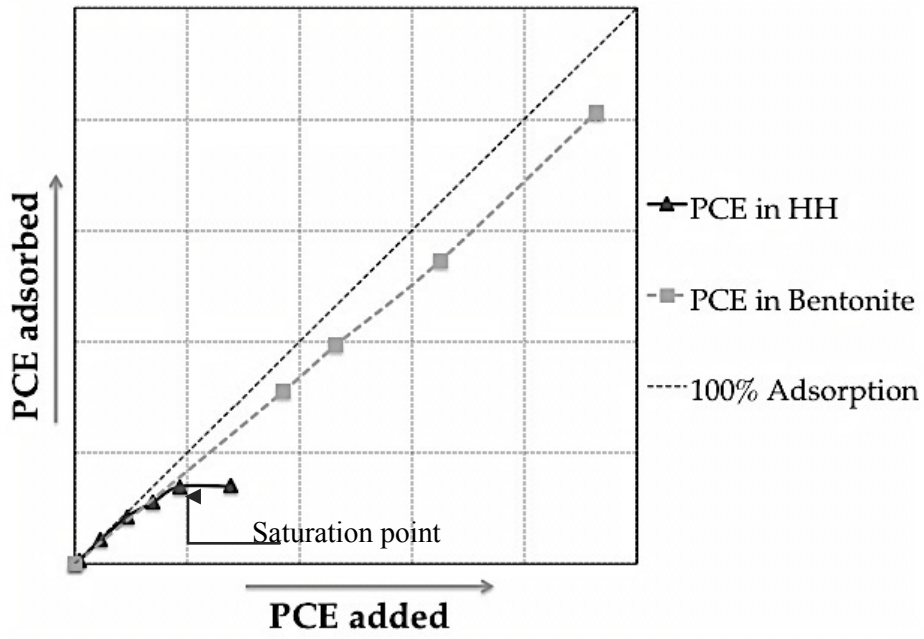


Figure 3 - PCE adsorption in hemihydrate (HH) and pure bentonite

From the data in Figure 3, it is apparent that the hemihydrate particles adsorb the PCE until saturation is reached, where no more polymer molecules would be adsorbed as the plateau is reached. On the contrary, the bentonite particles keep adsorbing polymer and saturation is not reached (to the extent of these tests). Interestingly, this finding is related to the structure of the bentonite. A higher polymer adsorption by the bentonite is

expected as a result of its expanding lattices and high active surface area. According to several researchers, polymers intercalate into the clay layers, mainly, by ion exchange with organic cations allowing the adsorption of a bigger amount of polymer [16-17].

The main challenge for this study was to design a PCE that would keep its robustness on systems with and without detrimental impurities, mainly clay minerals, because it would be essential for increasing sustainably the efficiency of the wallboard production. To test the robustness of the PCE, the presence of a detrimental impurity, such as swelling clays, is required. Natural β-HH may contain swelling clays up to 5% as a detrimental impurity depending on the source location of the quarry or mine. To analyze the robustness of the synthetized PCEs, two model systems were defined:

(1) pure natural β-HH system and

(2) natural β-HH + 1 wt% bentonite system.

The investigation started with pure natural β-HH systems to optimize the polymer structure. Afterwards, the polymers were tested in β-HH + 1 wt% bentonite systems.

PCEs are characterized by an adsorbing backbone unit and side chains that provide the dispersing power. PCEs are widely used owing to their versatility: the backbone, the number and the length of side chains are flexible parameters. Differences in superplasticizer architecture produce different results on adsorption and rheological properties. The hemihydrate particle affords a direct adsorption of the negatively charged backbone of PCE on its surface, leading to a stronger adhesion [18]. The attachment of the backbone to the particle surface guarantees the presence of the repulsion forces due to the side chains effect [19].

Figure 4 represents the slump response of the slurry on basis of the COOH amount added. It is evident that, in most cases, a higher dosage of PCE provides more effective performance properties of the gypsum mix. The acid/ester ratio (C:E) determines the side chain density of the polymer and the side chain density regulates the steric hindrance of the particles covered by polymers. Their structural modification allows the polymers to change its behavior even with the same backbone. By increasing the C:E ratio the dispersing power of the PCE increases.

The number of carboxylic groups (COOH-amount) in the polymers is an important factor to fully understand the behavior of the different polymers with the same backbone and different C:E ratios. To investigate the PCEs tested in this study, the number of COOH groups in mmol per gram polymer was calculated. The number of COOH groups varies depending upon the side chain density of each polymer (C:E), the lower the steric effect, the higher the number of COOH groups.

The C:E ratio plays an important role in the adsorption of the PCEs. The results suggest a tendency of the PCEs with C:E 1 (A & E) as being the ones with the weakest performance overall. Despite the further addition of PCE, the workability was not improved. On the other hand, the C:E 6 in in C, G and C:E 9 in D, led to the highest saturation point. The higher the C:E ratio, the more the slump flow and the saturation will show a positive increase.

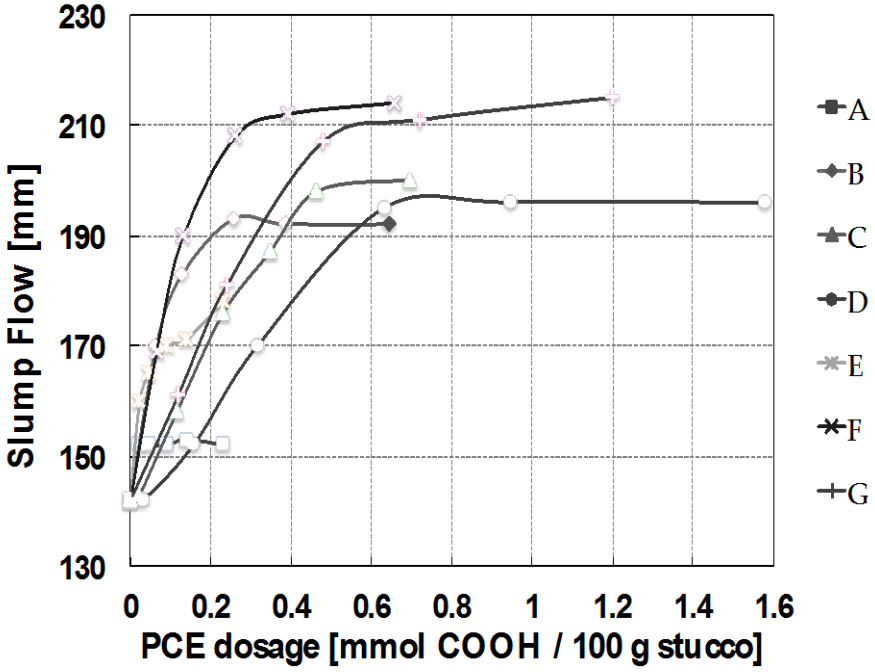


Figure 4 - PCE dosage vs. Slump Flow (w/g=0.71)

The construction chemical industry has an increasing interest in developing PCEs possessing enhanced clay tolerance. It is known that one of the biggest compatibility problems between PCEs and natural stucco is intercalation of the PCEs in the interlayer surfaces of the clay [20, 21] and that the intercalation of the PCEs depends greatly on the chemical structure of the PCE [22]. A polymer that would only adsorb on the clay surface would not incorporate into the multi-layer structure of the clay; hence, the swelling clay will not affect the performance by intercalation [23]. The PCEs C, D & G were determined to be the polymer that suits the best the pure hemihydrate system. To prove their robustness, the polymer were tested in the second model system: HH + 1 wt% of bentonite as a contaminant. The results shown in Figure 5 show the strong detrimental effect of the presence of bentonite in the slurry: the improvement of workability by C, D & G is almost completely suppressed by bentonite. The results show that the PCEs of the first and second series are intercalated into the different surfaces of the bentonite, not allowing repulsive forces to be active in the slurry. As a result, there is a diminution on the slump performance.

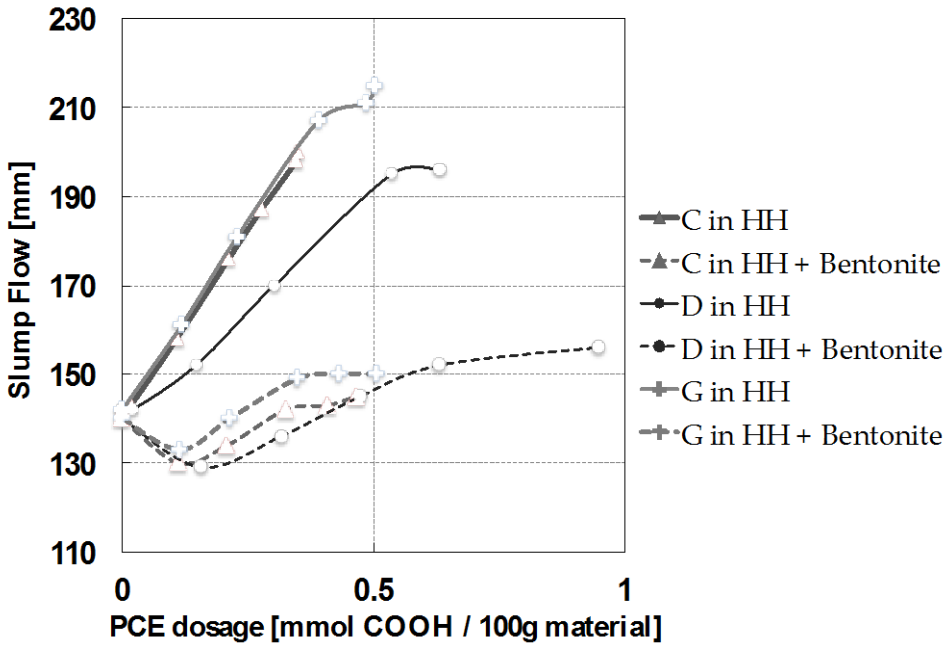


Figure 5 - Detrimental effect of the bentonite in the workability of the slurry (w/g=0.71, w/g with bentonite = 0.76)

According to Ng and Plank, in cementitious systems, the effectiveness of PCEs with longer side chains is more affected than from those with shorter side chains. They suggest that the failure of long side chain PCEs might be correlated to their ease of intercalation [24]. To diminish the problem of intercalation, a third series of polymers was synthetized. H and I, both possess shorter side chains; the length was varied from 2000 to 59 g/mol. The effectiveness of PCEs with shorter side chain with and without bentonite is displayed in Figure 6.

Both polymers have the same backbone and the same side chain density but are different in side chain length. The length of the side chain has a direct influence on the steric hindrance of the molecule. The length of the side chain of H & I is 97% smaller than B. The results indicate that a longer side chain is vital for higher workability in a pure beta-hemihydrate system, as the steric hindrance force would be stronger than with a polymer with shorter side chains.

In contrast, H and I are not as sensitive as polymers with longer side chains. The decrease of the side chain length diminishes the intercalation of the polymer in between the bentonite layers, leading to higher flow dispersion in such systems. All the PCEs from the first and second series show a strong intercalation in the bentonite layers. The dispersing power is weaker than of the polymers with shorter side chains. By diminishing the intercalation, the PCEs possessing shorter side chains allow a higher adsorption of PCE on the hemihydrate particles. Consequently, the better steric repulsion increases the flowability of the slurry. According to the results in the HH-

bentonite system, the ideal polymer structure should be synthetized with shorter side chains due to its lower sensitivity to clay.

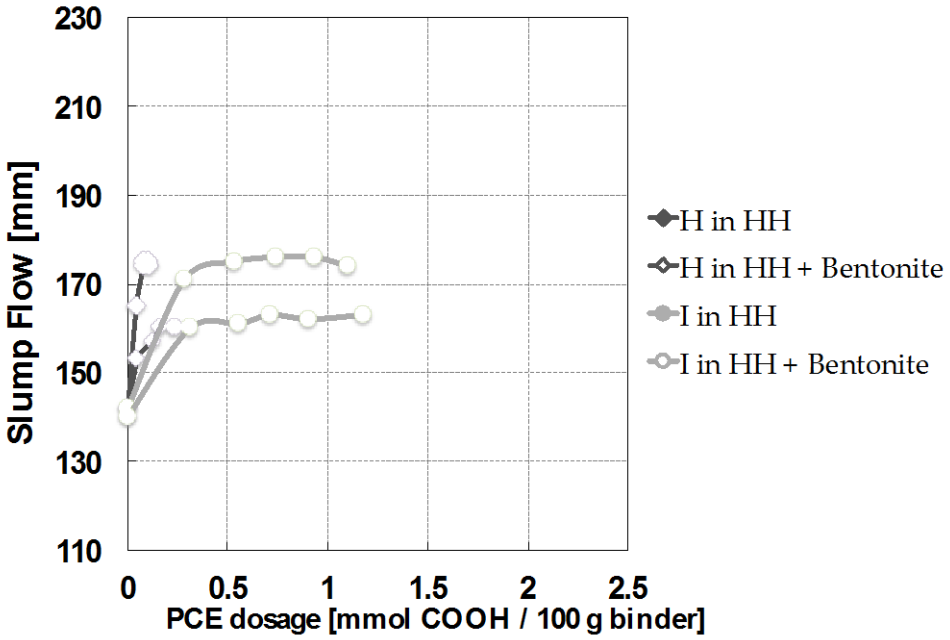


Figure 6 Effectiveness of PCE with shorter side chains (H&I) in hemihydrate (HH) and bentonite (w/g=0.71)

Conclusions

This investigation has given an account of and the reasons for the widespread use of polycarboxylate-based superplasticizers (PCE) in the wallboard industry. Usually, the addition of PCE to the slurry will provide a higher workability to the slurry and would satisfy the requirements needed for the wallboard production. Relevant factors influence the effects of the PCEs, such as: the nature of the stucco, the polymer architecture and the adsorption and suitable concentration of the superplasticizer.

Different aspects on the properties of the slurry containing PCE superplasticizers are highlighted, with special regard to the effect of impurities on their dispersing power. Suitable materials were tested in order to underline the positive and negative aspects of each PCE design. The research shows that the superplasticizer architecture has a strong influence on the efficiency of the PCE. Any modifications in superplasticizer architecture will produce different results on adsorption and rheological properties. The present study was designed to determine the most suitable structure for a PCE that would keep its robustness even with detrimental impurities, such as swelling clays.

In the model system of natural stucco without bentonite, the results show that C, D & G are the PCEs more suitable for a strong workability, fulfilling the requirements for the wallboard production. Surprisingly, they were not found to be suitable when tested in

the model system of natural stucco with bentonite. These differences can be explained in part by the length of the side chains. The bentonite diminished the effective dispersing power of each PCE tested on the first and second series, both with long side chains. The results suggested that the PCEs are intercalated thru their side chains, increasing its adsorption and not allowing its dispersing power to become effective for the slurry rheology.

In order to reduce the intercalation effect, a third series was designed with shorter side chains. When the side chain length is decreased, the intercalation effect was reduced allowing some dispersing power in the slurry. These findings further support the ideas of Ng and Plank (2012) in the concrete industry, who suggested that when working with systems with clay, shorter side chains in PCEs would provide a better dispersing power rather than PCEs with longer side chains. PCE I provided the best workability in the stucco-bentonite systems among all the polymers tested.

The results documented in this study include a wide range of investigations on the impact of the quality of the raw material and polymer structure on the adsorption (and/or intercalation) behavior of different PCEs on hemihydrate-bentonite systems. Another aspect emerging from this multi-method analysis concerns the idea that further research with additional techniques is required to fully understand the interactions of the hemihydrate-bentonite-PCE systems.

References

[1] Kibert, C. *Reshaping the Build Environment: Ecology, Ethics and Economics*. USA: Island Press, 1999. 1-6

[2] Kendall, A., G.A. Keoleian, and M.D. Lepech. "Materials Design for Sustainability through Life Cycle Modeling of Engineered Cementitious Composites." *Materials and Structures* 41, no. 6 (2008): 1117–1131.

[3] Ortiz, O., F. Castells, and G. Sonnemann. "Sustainabillity in the Construction Industry: A Review of Recent Developments Based on LCA." *Construction and Building Materials* 23, no. 1 (2009): 28–39.

[4] Li, G., Y. Huang, and C. Chen. "Experimental Study of the Effect of Water Reducer on the Plaster Board Production in Low Energy-consumed Way." *Advanced Material Research* 250–253 (2011): 969–973.

[5] Zaskalicky, M. "Process for Continuously Calcinating Gypsum to Low Dispersed Consistency Stucco," 1985. US4533528A

[6] Adamis, Z., J. Fodor, and R. Williams. *Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals*. Switzerland: World Health Organization, 2005. 8-40

[7] McAtee. "Heterogeneity in Montmorillonite." *Clays and Clay Minerals* no. 566 (1958). 279-288

[8] Allen, A.P., and J.R. Field. "Agglomeration of Particulate Materials," 1989. EP 0413592 B1

[9] Luckham, P.F., and S. Rossi. "The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions." *Advances in Colloid and Interface Science* 82 (1999). 43-92

[10] Kodama, K., and S. Okzawa. "Development of a Superplasticizer for High Strength Concrete." *Semento Konkurito* (1992). 24-32

[11] Plank, J. "Current Developments on Concrete Admixtures in Europe." China, 2004. 13-27

[12] Plank, J., K. Poellmann, N. Zouaouni, P.R. Andres, and C. Shaefer. "Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Processing Hydroxyl Terminated Poly(ethylene Glycol) Side Chains." *Cement and Concrete Research* 38 (2008): 1210–1216.

[13] Plank, J., and B. Sachsenhauser. "Experimental Determination of the Effective Anionic Charge Density of Polycarboxylate Superplasticizers in Cement Pore Solution." *Cement and Concrete Research* 39, no. 1 (2009): 1–5.

[14] Yamada, K., T. Takahashi, S. Hanehara, and M. Matsuhisa. "Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-type Superplasticizer." *Cement and Concrete Research* 30, no. 2 (2000): 197–207.

[15] Pinnavaia, T.J. and G. W. Beall, Polymer – Clay Nanocomposites, In: Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Son Ltd, New York, USA (2001). 193-206

[16] H. R. Fischer, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, Nanocomposites from Polymers and Layered Minerals, Acta Polym. 50 (1999) 122–126

[17] K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, D. L. Elder, Polyvinyl Alcohol – Clay Complexes formed by Direct Synthesis, Clays Clay Miner. 44 (1996) 506–514

[18] Uchikawa H, Hanehara S, Sawaki D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures. Cem Concr Res 27 (1997) 37-50.

[19] Zingg, A., F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, and L. Gauckler. "Adsorption of Polyelectrolytes and Its Influence on Rheology, Zeta Potential and Microstructure of Various Cement and Hydrate Phases." *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008): 301–312

[20] J. Plank, Z. Dai, P. R. Andres, "Preparation and characterisation of new Ca-Alpolycarboxylate layered double hydroxides", Mater. Lett., 60 (2006) 3614-3617.

[21] J. Plank, H. Keller, P. R. Andres, Z. Dai, "Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride – allyl ether copolymers into layered calcium aluminium hydrates", Inorg. Chim. Acta., 359 (2006) 4901-4908.
[22] C. Giraudeau, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R. Flatt,
[23] Lei, Lei, and J. Plank. "Synthesis, Properties and Evaluation of a More Clay Tolerant Polycarboxylate Possesing Hydroxy Alkyl Graft Chains" (2013).
[24] Ng, S., and J. Plank. "Study on the Interaction of Na Montmorillonite Clay with Polycarboxylates." 407–420. Prague: ACI, 2012.

Authors

Jazmín C. Aboytes C.
TU Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstraße 2a
DE-38678 Clausthal-Zellerfeld
Germany

Dr. Christina Hampel
Sika Technology AG
Tuffenwies 16
CH-8048 Zurich
Switzerland

Prof. Dr. Albrecht Wolter
TU Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstraße 2a
DE-38678 Clausthal-Zellerfeld
Germany

Prof. Dr. Hans-Ulrich Hummel
Knauf Gips KG
Forschung und Entwicklung
Am Bahnhof 7
DE-97346 Iphofen
Germany

M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk

Влияние взаимодействия гипса и солей щелочных металлов на свойства цементирующих материалов (Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials)

Abstract

This paper describes the effects of interaction of dihydrate gypsum and alkali metal salts on the structure formation of cement pastes and properties of cementitious materials. The effect on the structure formation of Portland cement alkali compounds can be divided into two groups. Established that interaction of potassium sulfate and dihydrate gypsum with formation syngenite on the early structure formation stage can cause destructive phenomena in the cement paste, which leads to deterioration of the technical properties of construction products.

Введение

Одним из направлений цементной промышленности на современном этапе является развитие производства цементов со щелочной активацией. В таких цементах соединения натрия и калия играют роль структурообразующих компонентов, способствующих синтезу щелочных алюмосиликатных цеолитоподобных новообразований, что позволяет получать на их основе искусственный камень повышенной долговечности [1-3]. С другой стороны, при обжиге портландцементного клинкера все шире используются различные виды альтернативного топлива, при этом в его состав дополнительно вносится определенное количество щелочных оксидов и серы. Влияние щелочей на свойства цементов и изделий на их основе имеет сложный характер. Несмотря на их незначительное содержание в общей массе клинкера (K_2O - 0,1 ... 1,5 масс.%, Na_2O - 0,1 ... 0,8 масс.%), щелочные оксиды являются важными компонентами портландцемента [4]. Согласно данным Й. Штарка, Б. Вихта, Б.Мозера [5, 6], в цементах с повышенным содержанием щелочей в ранний период структурообразования может проявляться явление «ложного схватывания», так как водорастворимый K_2SO_4 из клинкера при прохождении процессов гидратации портландцемента может быть причиной формирования двойной соли - минерала сингенита $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$.

При длительном хранении цемента во влажных условиях (старение цемента) возможно образование сингенита вследствие взаимодействия гипса или другого сульфата кальция с арканитом, что приводит к агрегации (комкованию) портландцемента и отрицательно влияет на его свойства. Строительный гипс после обжига в процессе хранения также может в определенной мере изменять свои эксплуатационные свойства при воздействии щелочных соединений [7]. В особенности это сказывается на количестве воды затворения и сроках схватывания вяжущего, что может привести к проблемам при проведении ряда

технологических операций (например, при производстве гипсовых плит или выполнении штукатурных работ). Наличие в жидкой фазе ионов K^+ и SO_4^{2-} в цементирующих материалах способствует развитию деструктивных явлений за счет разрушающего их действия на структуру воды [8].
Следует отметить также широкое использование щелочесодержащих добавок в технологии бетона. По механизму действия щелочные соединения относятся к добавкам, вступающих с продуктами гидратации вяжущих веществ в обменные реакции. При этом электролиты должны реагировать прежде всего с гидроксидом кальция. В результате анионная часть добавки в процессе гидратации связывается алюмосодержащими фазами, а катионы остаются в поровой жидкости [9].
Отсюда следует, что совместное воздействие добавок двуводного гипса и солей щелочных металлов может оказывать существенное влияние на процессы раннего структурообразования как чистоклинкерного портландцемента, так и цементирующих систем на его основе. При этом для изучения характера развития данного процесса в рассматриваемых системах важным является исследование влияния соотношения между двуводным гипсом и количеством добавки соединений щелочных металлов на свойства цементирующих материалов.

Материалы и методы

При проведении экспериментов использованы цементы с повышенным содержанием щелочных оксидов на основе клинкера ПАО "Ивано-Франковскцемент", полученного с использованием альтернативных видов топлива. Как технологическое топливо для обжига портландцементного клинкеров использовались каменный уголь, а также вторичные топливные материалы. Данный портландцементный клинкер характеризуется следующим минералогическим составом: C_3S - 62 ± 3 масс. %, C_2S - 14 ± 2 масс. %, C_3A - 6,5 ± 1 масс. %, C_4AF - 11 ± 1 масс. %.
Изучение фазового состава исходных веществ, продуктов гидратации портландцементов осуществляли с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа: рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной и оптической микроскопии. Химические составы клинкеров, обожженных с использованием вторичных топливных материалов, а также золы от сжигания альтернативного топлива, определяли рентгеноспектрометром ARL 9800 XP.

Результаты исследований

Анализ влияния каменного угля, торфа и вторичных топливных материалов (изношенные шины, биомасса и др.) на химико-минералогический состав клинкеров свидетельствует, что в результате использования альтернативных видов топлива возможно возрастание количества щелочных оксидов в составе портландцементного клинкера. Микрозондовым рентгеноспектральным анализом установлено, что в портландцементном клинкере атомы калия и серы концентрируются локально в порах на границе раздела фаз с образованием самостоятельной фазы - водорастворимого минерала арканита K_2SO_4. Так, в клинкере Ивано-Франковского цементного завода, получаемого с использованием

альтернативных видов топлива, содержание щелочных оксидов составляет 1,0 ± 0,2 масс.% K_2O и 0,14 ± 0,03 масс.% Na_2O, а содержание SO_3 колеблется в пределах 0,5...0,8 масс.%. При этом количество арканита достигает 1,5 масс.%.

Для исследования характера структурообразования в системе рядового портландцемента с добавками соединений щелочных металлов изучены процессы взаимодействия между двуводным гипсом и солями щелочных металлов. Как видно из данных о сроках схватывания теста из двуводного гипса с добавками соединений натрия и калия (табл. 1), соли калия более резко ускоряют схватывание, чем соли натрия. По влиянию на структурообразование портландцемента щелочные соединения можно разделить на две группы [9]. К первой относятся соли натрия – хлорид, нитрат, нитрит, которые не приводят к существенному сокращению сроков схватывания, а в малых количествах несколько оттягивают их. Вторая группа включает карбонат, силикат, сульфат натрия, а также соли калия. Даже небольшие дозировки этих соединений приводят к резкому ускорению схватывания цементного теста и потере пластических свойств системы.

Таблица 1. Сроки схватывания теста из двуводного гипса с добавками соединений натрия и калия (отношение жидкости к гипсу – 0,26)

Катионы	Содержание добавки, масс. %	Анионы					
		CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-
Na^+	4	4-47 6-30	0-15 0-22	5-12 8-02	4-35 7-50	8-40 10-30	8-55 11-12
Na^+	8	0-45 1-27	0-03 0-05	0-43 1-40	3-05 6-35	5-40 7-50	5-50 8-48
K^+	4	0-04 0-07	0-12 0-17	0-08 0-36	1-55 5-40	2-15 6-00	5-14 8-10
K^+	8	0-03 0-06	0-02 0-04	0-06 0-27	0-20 4-45	0-30 5-20	0-18 1-07

При введении соединений щелочных металлов к рядовому портландцементу на характер развития процесса гидратации влияет природа анионной составляющей таких соединений. За счет реакции обменного типа щелочных соединений с двуводным гипсом происходит образование нерастворимых карбоната и гидросиликатов кальция наряду с возникновением растворимых сульфата натрия или калия. В жидкой фазе сульфат натрия кристаллизуется в виде мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а сульфат калия способен взаимодействовать с двуводным гипсом и образовывать сингенит $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. На ранней стадии структурообразования вследствие образования минерала сингенита двуводный гипс не выполняет роль традиционного замедлителя схватывания трехкальциевого алюмината в составе портландцемента, что может существенно влиять на его сроки схватывания и вызывать деструктивные явления в цементном камне.

В связи с этим, изучены процессы структурообразования модельной системы двуводный гипс : арканит при различном их соотношении. Как видно из табл. 2, добавка калия сульфата существенно ускоряет сроки схватывания двуводного гипса. Так, для теста на основе двуводного гипса (В/Т =0,44) начало и конец схватывания составляют (ч-мин): 8-00 и 11-20; при соотношении 10:1 начало и конец схватывания смещаются к 15 и 40 мин, а при соотношении 2:1 - до 4 и 9 мин. Аналогично ускоряются сроки схватывания модельной системы на основе карбоната калия и двуводного гипса в результате их обменной реакции с образованием кальцита и сульфата калия. Для системы, состоящей из 95,0 масс. % тонкомолотого песка (инертный наполнитель) и 5,0 масс. % двуводного гипса, при введении добавки 2...4 масс. % сульфата калия начало схватывания ускоряется от 10 ч до 50...40 мин.

Таблица 2. Влияние сульфата и карбоната калия на сроки схватывания тонкомолотого двуводного гипса

Соотношение компонентов модельных систем	В/Т	Сроки схватывания, ч-мин	
		начало	конец
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,44	11-30	14-45
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$: K_2SO_4			
10:1	0,40	0-15	0-40
4:1	0,37	0-09	0-14
2:1	0,39	0-04	0-09
1:1	0,33	0-06	0-08
1:2	0,30	0-06	0-08
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$: K_2CO_3			
2:1	0,37	0-20	0-35
4:1	0,45	0-12	0-17

Согласно стехиометрии химической реакции 1 масс.% K_2SO_4 связывает 0,99 масс.% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Растворимость в воде арканита достаточно высокая (11,1 г в 100 г при 20°С) и возрастает с повышением температуры. Методом рентгенофазового анализа показано (рис. 1), что на дифрактограммах камня продуктов гидратации модельных систем $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-K_2SO_4 в соотношении двуводный гипс : сульфат калия, равном 2:1, фиксируются линии двуводного гипса (d/n = 0,761; 0,474; 0,379; 0,189 нм) и арканита (d/n=0,419; 0,373; 0,300; 0,288; 0,241; 0,208 нм), а также продукта их взаимодействия сингенита (d/n=0,951; 0,572; 0,463; 0,315; 0,285 нм). При молярном отношении двуводный гипс : сульфат калия, равном 1:1, и более высоком содержании сульфата калия линии гипса отсуствуют.

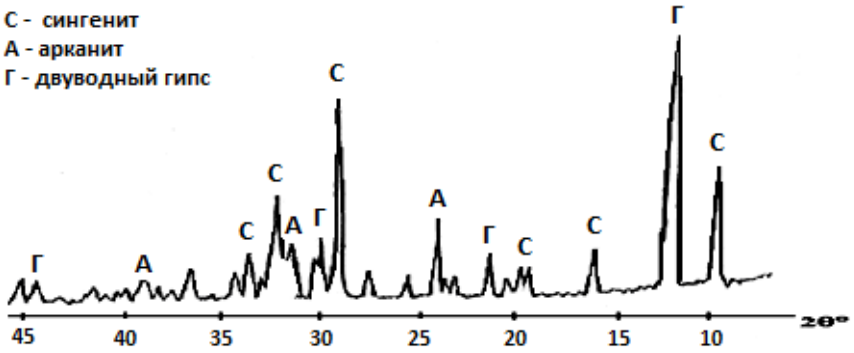
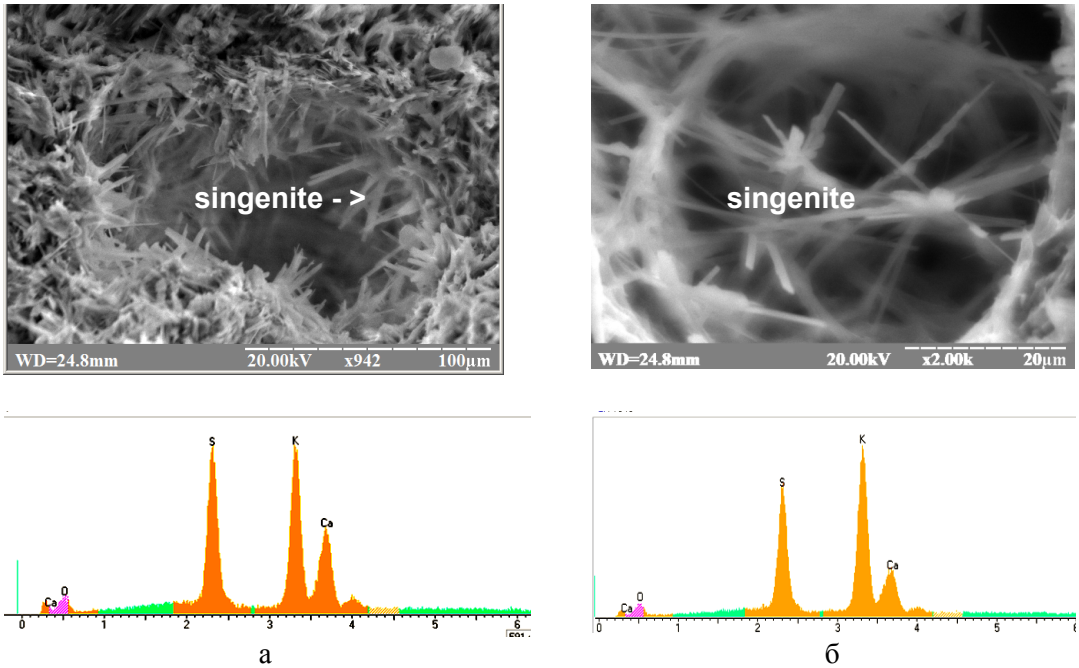


Рис. 1. Дифрактограмма камня на основе системы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-K_2SO_4 (2:1)

Согласно данных растровой электронной микроскопии (рис. 2), для камня на основе модельной системы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-K_2SO_4 характерна войлокообразная структура, образованная кристаллами сингенита длиной 10...20 мкм. Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа подтверждают, что относительное содержание элементов калия, кальция и серы в массе образца камня модельной системы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-K_2SO_4 соответствует образованию минерала сингенита $K_2Ca(SO)_4 \cdot H_2O$.

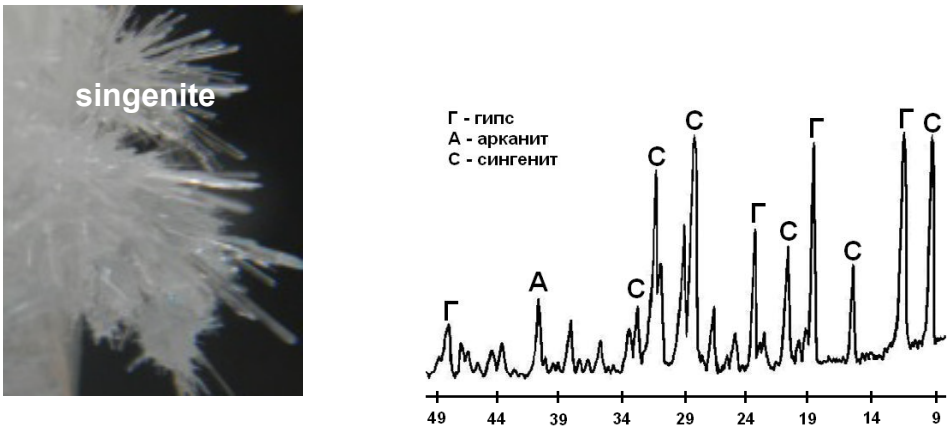


а б

Рис. 2. Микроструктура и микроанализ с поверхности поры камня модельной системы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:K_2SO_4 в соотношении 2:1 (а) и 1:1 (б)

Особенности роста кристаллов сингенита в цементном камне выявляются при изучении монокристаллов, выращенных методом химической реакции посредством встречной диффузии. В этом методе избыточная против равновесной концентрация вещества для кристаллизации создается за счет химической реакции K_2SO_4 и $CaCl_2$. Монокристаллы сингенита появлялись с наружной стороны меньшего сосуда через 48 ч (рис. 3, а). Фазовый состав выращенных

монокристаллов (рис. 3, б) представлен преимущественно сингенитом и в меньшей степени двуводным гипсом.



а б

Рис. 3. Изображение (а) и дифрактограмма (б) монокристаллов, выращенных методом встречной диффузии

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 4), монокристаллы сингенита характеризуются рейкообразной формой, имея длину 500-2000 мкм со стороной 50-80 мкм. Микрозондовым рентгеноспектральным анализом установлено, что соотношение элементов калия, кальция и серы в составе монокристаллов сингенита в пересчете на K_2O, CaO и SO_3 составляет соответственно, масс.%: 32,93; 18,56 и 48,51.

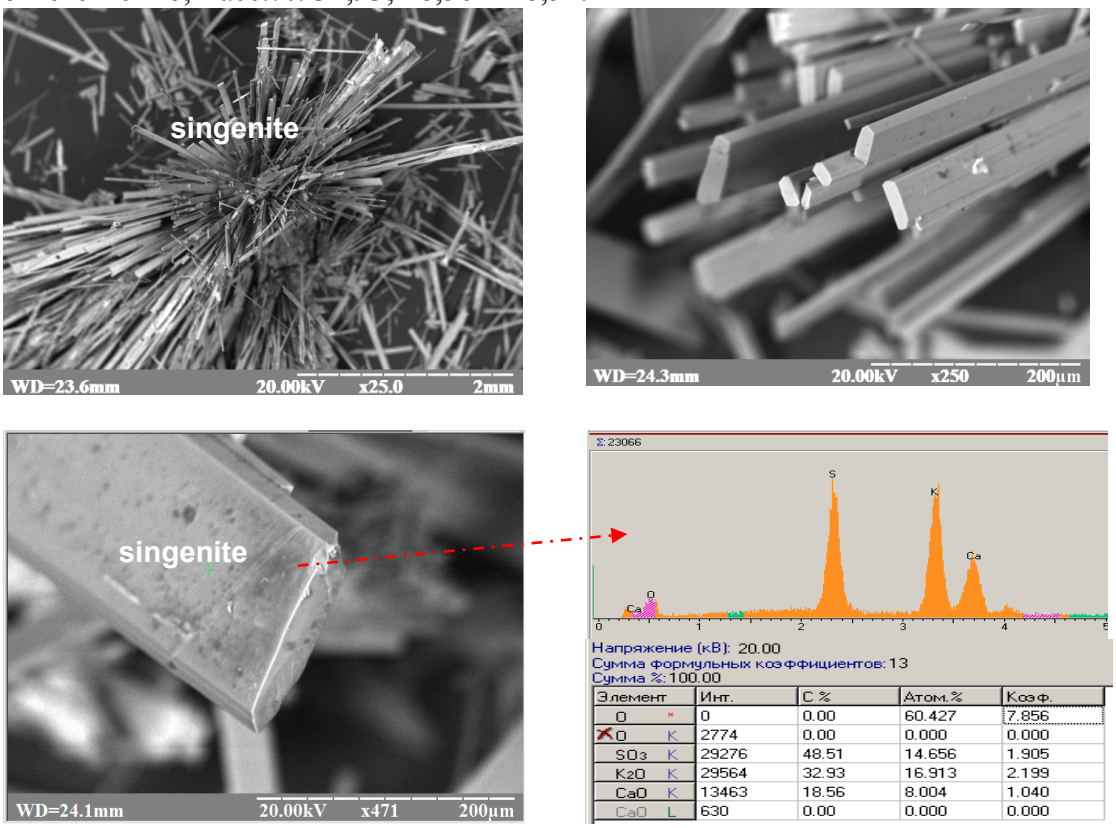


Рис. 4. Микроструктура и микрозондовый анализ монокристаллов сингенита

При выращивании монокристаллов на поверхности сосуда в некоторых местах наряду с сингенитом образуются друзы двуводного гипса (рис. 5), имеющие губчастую структуру. Характерно, что в сравнении с двуводным гипсом рейкообразные кристаллы сингенита являются более длинными, плотными и однородными.

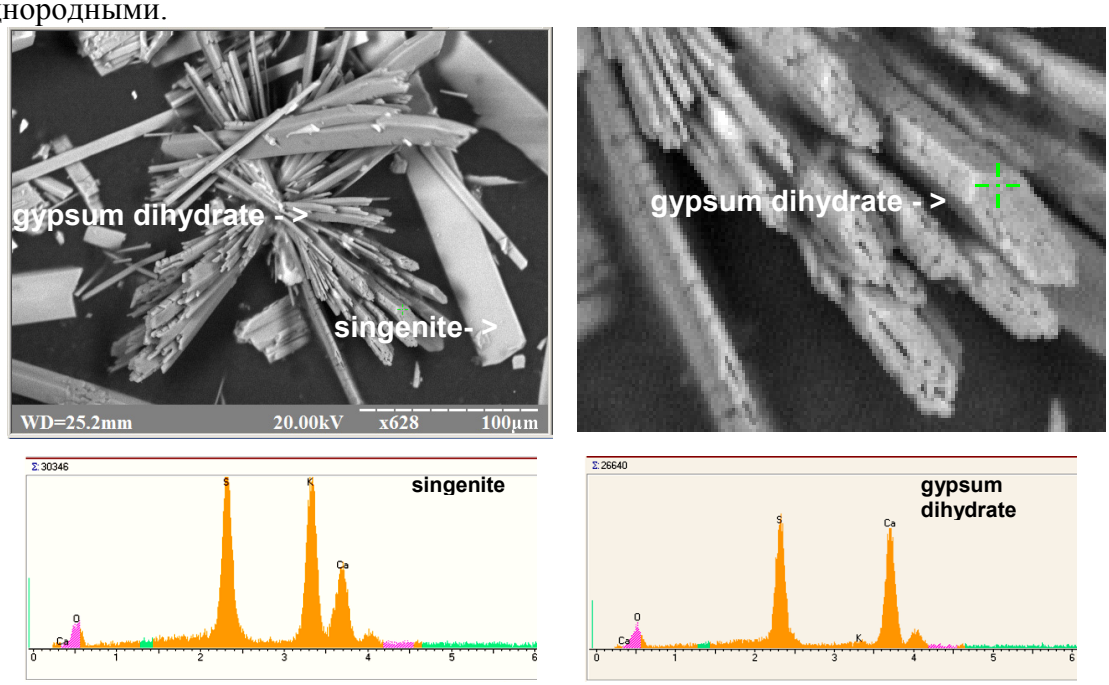


Рис. 5. Монокристаллы гипса и сингенита

Выводы

Для устранения негативных явлений в процессе твердения портландцементов на основе клинкеров с повышенным содержанием щелочных оксидов и SO_3, необходимо оптимизировать количество двуводного гипса, вводимого при помоле портландцемента**,** а также связать щелочные катионы в нерастворимые соединения. Поэтому увеличение содержания K_2SO_4 в портландцементном клинкере должно сопровождаться соответствующим увеличением содержания гипса, а также введением тонкодисперсных минеральных добавок.

Одним из путей связывания щелочных катионов в гидратные фазы является введение добавки тонкомолотого гранулированного доменного шлака, который обладает потенциальными вяжущими свойствами, зависящими от физико-химических особенностей стекловидной и кристаллической фаз. Введение к шлакам щелочных компонентов приводит к разукрупнению кремнийкислородных комплексов и к существенному повышению их активности. При взаимодействии доменного гранулированного шлака с сульфатом калия щелочные компоненты связываются в рентгеноаморфные фазы CSH(I) и цеолитоподобные щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты, что способствует повышению прочности цементирующих материалов; в то же время при наличии в ранний период структурообразования в жидкой фазе ионов Ca^{2+} образуется сингенит, что приводит к ухудшению строительно-технических свойств строительных композитов.

Активизация рядового портландцемента, содержащего двуводный гипс, соединениями щелочных металлов второй группы не дает положительного результата. Поэтому практический интерес представляют безгипсовые портланд-цементы, содержащие в качестве компонента, участвующего в структурообразовании, соли калия как более активные, чем соли натрия. Без химических модифицирующих добавок эти цементы характеризуются недопустимо короткими сроками схватывания и интенсивностью роста пластической прочности, поэтому такие добавки необходимо считать неотъемлемыми модифицирующими компонентами данной цементной системы.

Литература

/1/ Shi C., Jiménez F., Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research, 2011, V. 41, P. 750-763.

/2/ Krivenko P.V., Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cements, Goeteborg, Sweden, 1997, V. 4, P. 046-050.

/3/ Ludwig H.-M. Future cements and their properties / Cement International. Verlag Bau + Technik GmbH, 2012. – N 4. – P. 81-89.

/4/ Sanytsky M., Markiv T., Kruts T. Use of alternative fuels in Ukrainian cement industry /17. Ibausil, Weimar, 2009, P. 0543-0548.

/5/ Stark J., Wicht B. Cement and lime, Kyiv, 2008, 480 p.

/6/ Möser B. Ultra High Resolution Scanning Electron Microscopy on Building Materials – Insulators and Contaminating Samples /17. Ibausil, Weimar, 2009, P. 0147-0548.

/7/ Фишер Х.-Б., Кривенко П.В., Саницкий М.А. Исследование процесса стабилизации свойств гипсовых вяжущих / Строительные материалы и изделия, 2013, №1, С.3-6.

/8/ Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М.: Де Нова, 2012, 196 с.

/9/ Пащенко А.А., Саницкий М.А., Шевчук Г.Я. Особенности составов портланд-цементов с добавками солей щелочных металлов / Цемент, 1990, № 7, С. 17-19.

Authors:

Prof. DrSc(Eng) Myroslav Sanytsky
msanytsky@ukr.net
Ph.D. Tetiana Kropyvnytska
tkropyvnytska@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
Institute of Civil and Environmental Engineering
S.Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

Mgr. Iryna Geviuk
irynageviuk@ukr.net
JSC „Ivano-Frankivskcement"
77422 , Ivano-Frankivsk region, Ukraine

Dr.-Ing. H.-B. Fischer
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde,
Bauhaus-Universität Weimar,
D-99421 Weimar

EFFEZIENZ DER PCE BEI PRESSFORMENGIPSEN

Autor: Burhan Murati

DEBAR - MAZEDONIEN

1. **Enleitung…… 1**
2. **Mechanism der Wirkung von Superplastifikatore…….. 3**
3. **Expirimental Teil……5**

1. Einleitung

In dieser Arbeit ist der Einfluss der Superplastifikatort PCE in der Gipsverarbeitung beschrieben, welche für die Verformung der Keramikprodukte angewendet wird, wo als Verarbeitungsmasse einfacher Ton verwendet wird, sowie auch zur Fajansverformung mit der formulierter Rezeptur, wo als Objekt der Verarbeitung die Teller, Pfannen, mit verschiedenen Dimensionen und Bodenfundamente bis 100x100cm sind. Das Verarbeitungsmaterial hat eine Feuchte von 17-20%. Für das Gipsmaterial zur Verformung werden zwei wichtige Funktionen beansprucht: das Gips soll Hart und beständig beim Hochdruck und Porös und lang beständig sein.

Natürlich würde der Normalgips und Einstreumenge diese Ausnutzung nicht ertragen. Daher haben wir eine moderne Superplastifikator Masse angewendet, die 4 Generation der sogenannten PCE(Plycarboxylat Ether), welche eine hervorragenden Möglichkeit für die Reduzierung der Wassermengen bietet, dadurch erreichen wir eine härtere Struktur des Materials, sei in der Mitte des Gipskerns als auch in der oberflächenkontakt mit der verarbeitenden Masse.

In unserer Präsentation werden wir eine Situation darstellen, wo die PCE-Menge mit der Gipsmischung wie folgt dosiert ist: 0,04, 0,08, 0,12% vergleicht mit Gipsetalon ohne PCE und ein Vergleich mit Melment von 0,08%. Wir haben eine Situation gewählt, wo aus dieser Gipsformulierung grosse Fajansformen produziert werden. Basements für Duschkabinen aus Fajans mit einer Dimension von 100x100. Nach einigen Standards die nicht in der Europäischen Konvention sind, sollten diese Gipse einen Widerstand von BF>10, MPa, DF> 45 MPa und einen Oberflächen Festigkeit von über BH100 MPa haben, und in einer Lösung Zustand sollte eine Dehnbarkeit vom AM>200mm haben. Während der Verarbeitung wurden die Merkmale der Mischung in trockener Form als Staub und in einen Suspension Zustand getestet und verfolgt, sowie die Eigenschaften nach der Umwandlung des Gips im Härtezustand. Beim den Versuchen wurde ganz besonders auf die Wasserreduzierung in Vergleich zum Gips, deren Verarbeitung und die Eigenschaften des Gipskerns nach der Trocknung geachtet.

2. Mechanisem der PCE Wirkung bei Gips

Die Superplastikokatoren sind Ergänzungszugaben, welche in dem Gipsgemisch zugefügt werden und der Einfluss ist vielfältig:

a) Die Verringerung der Wassermengen um ein Normalwiederstand zu bilden
b) Die gute Verarbeitung mit reduzierten Wassermengen
c) Sowie die mechanische Festigkeitssteigerung des Materials

Das PCE ist ein Polymer mit einer hohen Molekularmasse. Die Polyelektrolite der PCE sind die effizienten dispersant, die ursprünglich eine große Anwendung bei den Zementbasismassen von fanden, doch deren effizient wurde auch bei den Gipsmassen bemerkt. Die bitten eine hervorragende Verarbeitung der Lösung des Gipses, und eine hohe Festigkeit der ausgehärteten Masse.

Die hervorragende effizient der PCE in Gips ersichtlich in 1) die Abstoßung der Elektrostatik zwischen der PCE-Kette mit den Gipskörnern sowie auch 2) die sterische Ablehnung seitlichen PCE-Ketten, welcher an der Gipsoberfläche Körnung nicht angesaugt wird.

Die Gipslösungen bestehen aus drei Phasen: Wasser, Körnung von HH und Luft. Die Stabilität der Konsistenz kann nur die Benutzung der Körnungskräfte und Fasern aproks. werden. Wenn wir die Frische Masse der Gipslösung in Mikroniveau ansehen erkennen wir diese Kräfte: die kapilar Kräfte, die Flokulation Kräfte, die sterische Hinderung, sowie die effizient der Doppelschicht.

Die Kapilar Kräfte (für die Körnung der Niveau 0,1-1mm) haben einen bestimmte Rolle ab dem Moment, wenn wir beträchtliche Wassermengen in der Lösung haben, bzw. ab dem Moment, wenn die Gipsmasse mit Wasser gemischt wird bis an dem Moment, wenn wir reduzierte Wassermengen in der Lösung haben. Die Kapilar Kräfte sind eine Basis für das Bestehen der Koherente Masse.

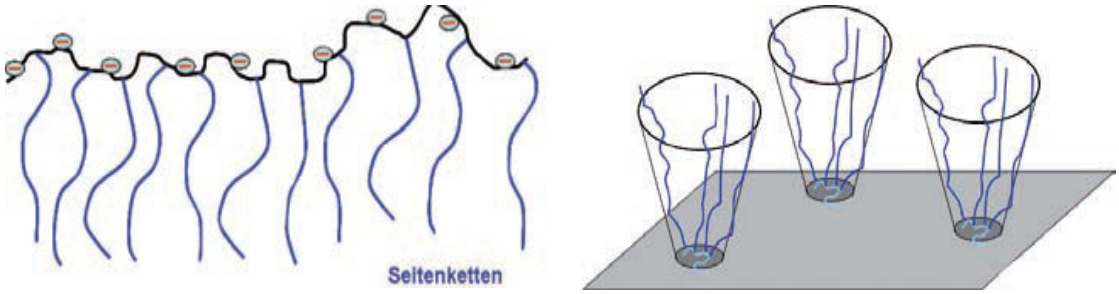
Die Flokulische Kräfte (für Körnungen mit einer Größe von 2-100 um). Diese Kräfte sind in der Lösungenn, welche eine geringe ionisierte Fähigkeit haben.

Die Koloide Kräfte (für Körnungen mit einer Größe von 0,1-2 um)

Für die Gipslosungen, um die entsprechende Koexistenz und die entsprechende Fluidität zu erreichen, müssen wir eine hohen Gleichgewicht in der Mitte der vorher erwähnten Kräfte. Damit einer hoher Fluidität formiert wird, ein wichtiges Element ist außer der Wasseranteil in der Gipsmasse, auch der Anteil der Koloiden und Flokulike Kräfte.

Diese Kräfte werden am meisten in den flüssigen Zustand der Lösung benutzt. In der Praxis wird dieses durch die Eingabe der Masse in der Lösung, welche deflokuiren**,** sowie massen mit hohe Molekülen, welche in der Gipskörnung angesaugt werden- im diesen fall PCE.

Das Resultat oder die effizient der PCE in der Fluiditet der Lösung ist ausgeprägter, wenn sich in der Lösung beträchtliche Wassermengen befinden „ doch, während der Kristallisierung und Verhärtung wird das Effekt permanent langsamer.



3. Experimentale teil

3.1 Eingangsstoffe

Für die Unersuchungen kam ein industriell hergestelter Alpha und Beta Stuck Gips von Natur Rohstein zur Anwendung.

Die PCE ist mit nahme **Melflux 5581 F** Produkt von BASF und für vergleichung

Melment 15 F, Produkt von BASF

Die Gipsegenschaften wie die Formulation der Rezeptur sind in Tabele-1

Tabelle 1 Gips Eigenschaften

			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
	SR						
	40µm	**%**	20,8	20,9	21,0	21,0	20,8
	63 µm	**%**	4,8	4,8	4,9	4,9	4,8
	90 µm	**%**	1,8	1,8	2,0	2,2	2,1
	150 µm	**%**	Spure	Spure	Spure	Spure	Spure
	Schüttgewicht lose	**g/l**	1180	1190	1185	1188	1185
	Schüttgewicht gestampft	**g/l**	1620	1625	1622	1615	1610
	Einstreumenge	**gr/10 mlIW**	225	313	313	313	313
	WGW	**Labor**	0,44	0,32	0,32	0,32	0,32
	BLG	**gr/l**	1765	1923	1955	1963	
	Mischzeit	**Min**	8:00	8:00	8:00	8:00	8:00
	Ausbreitungsmaß	**mm**	170	210	245	297	110
	Versteifungsbeginn	**Min**	20:30	22:30	23:30	24:00	12:15
	Versteifungsende	**Min**	28:30	31:30	32:30	33:30	22:00
	Raumgewicht . Feuchte	**kg/m²**	1770	1929	1965	1973	1914
	Raumgewicht .Trocken	**kg/m²**	1452	1703	1738	1746	1698
	Porenvolumen	**%**	18,0	11,7	11,5	11,4	11,3
	Wasseraufnahme	**%**	11,3	10,8	9,2	7,8	11,4
	Festigkeiten						
	Biegezug- n. 2 Std Feucht	**MN/m²**	4,8	5,4	6,2	7,2	5,2
	Biegezug- n. 7TagTrocken	**MN/m²**	10,82	11,75	14,00	14,4	9,88
	Druck- n. 2 Std Feucht	**MN/m²**	14,4	24,2	25,6	31,6	18,2
	Druck- n. 7 Tag Trocken	**MN/m²**	28,4	44,8	48,8	56,4	32,5
	BrinellH- n. 7 Tag Trocken	**MN/m²**	75	82	115	128	85

Tabelle 2 Formulation der Rezeptur

	Kenzeichnung	Einheit	P-1	P-2	P-4	P-4	P-5
1	Alpha Gips	%	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00
2	Beta Stuck Gips	%	14,80	14,80	14,80	14,80	14,80
3	K2SO4	%	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
4	KCl	%	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
5	Weinsäre	%	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
6	Melflux 5581 F	%	0	0,04	0,08	0,12	0
7	Melement F15 G		0	0	0	0	0,08
7	PPE	%	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
8	Retardan P	%	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

3.2 Pulver Eigenschaften

In diesem fal PCE hat nicht eine grosse effekt und die Gipsegenschaften in diesem Bereich sind nicht zu relevant

3.3 Reologische Egescheften

Bei der Verarbeitung von frischen Gipssuspension sind relevant diese Merkmale: Verarbeitung von Gips, Koensistenz, Division von Oberflächenwasser, Segregation, Versteifungszeit, Homogenität und Inhalt der Poren im Gips masse

3.3.1 Einfluss von PCE bei Wasserreduktion

Bei der Vergabe des PCE je nach Menge, somit erhöhet die Wirkung vom Fließ der Fließfähigkeit der Gipsbrei, die durch Verbreitung der Suspension zur sehen ist. Während des Testens von Gips mit verschiedenen Mengen von PCE wurde beobachtet, dass der Anteil an P-1-Test ohne PCE verarbeitet WGV = 0,44 sind nicht geeignet, um solche Ausbreitung zur erreichen von> 200 mm (die eine Erweiterung um eine bessere Verarbeitung zu erreichen beim Keramikanten die Aussetzung der Gips). Um die richtige Ausbreitung zu erreichte ist WGW = 0,50

Bei der Vergabe der Menge des PCE 0,04; 0,08 und 0,12% der Effekt vom Ausbreitung der Suspension erhöht so das mit C=0,12 die Ausbreitung bis 297 mm läuft. Während der Prüfung mit der formulierten Rezeptur wurde beobachtet, dass mit einer Menge von 0,08 ein reales konsistentes für alle erforderlichen Parameter erreicht kann. Während des Tests wurde festgestellt, dass die Reduktion von Wasser in einer Proportion von 28 bis 38%, abhängig von den Eigenschaften des gips. Während der Erhöhung vom die spezifischen Aufputschmittel das Wirkung erniedriget sich. Idealwerte oder Grenzwerte sind 30-35%.

3.3.2 Efekt der PCE in verstefungszeit

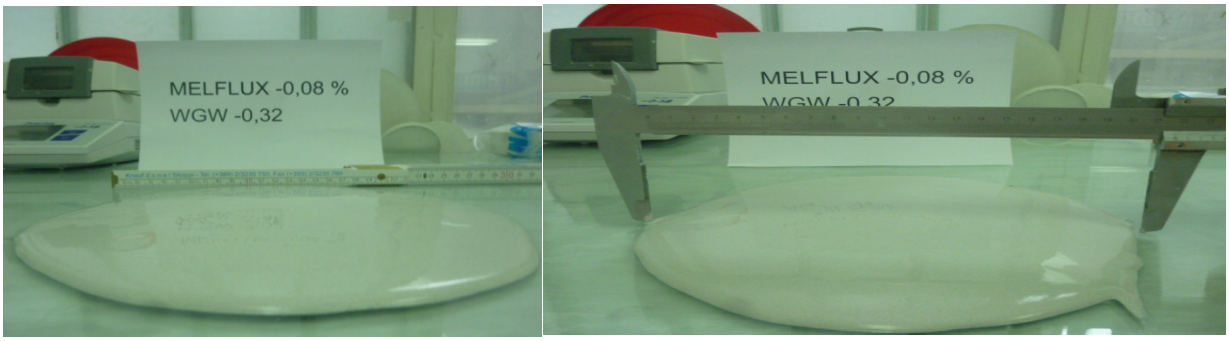
Obwohl es darüber Information gibt, dass PCE kein Einfluss auf die Bindezeit des Gipses hat, zeigt uns die praktische Arbeit trotzdem, dass er einen Effekt und die Bindezeit beeinflusst. Während der Steigerung der mengen oder der Konzentration der PCE in der Mischung steigt auch das Effekt der Bindezeit der Gipses in kleinen Nuancen. Die ist noch ausgeprägter, wenn wir mit den Anteil Wasser-Gips spielen.

3.3.3 Der einfluss von PCE in Hydratation vom Gips und Mikrostruktur des gehärtetm Gips

Die Geschwindigkeit der Hydration verändert sich in kleine Nuancen so das mit der Schwankung, Menge vom PCE Suspension, aber dieses Effekt wägst auch wen Wassers mit Gips Schwankungen geben.

3.3.4 Ausbreitmasse

Bei die Gipse für diese zweck AM muss sein >200 mm.
Mit WGV= 0,32, c=0,08 % Melflux 5581 F AM =210 mm
Mit c=0,12 % AM ist zu Breite cca 297 mm
Bei etalon AM ist cca 165 mm
Mit Melment F15 G mit c=0,08 %AM ist unmöglich erreichen AM cca 110 mm



4.4 Prüffung der Trockene Gipskern

4.4.1 Festigkeit

Während der Prüfung wurde bemerkt dass durch die Erhöhung der Menge von PCE in dauerhafter Form die Härte des Materials. Dies ist ein Ergebnis der zunehmenden Homogenität (Gipskerns) die Maßnahme des bildenden Materials die Poren sind kleiner und kompakter. Komparation Etalon- Max Dosierung der Melflux5581 F zeigt dass die Festigkeiten sind cca zwei mal grössere.

4.4.2 Wasseraufnahme

Wasseraufnahme ist ein relevanter Faktor in der Verarbeitung von Keramik, je nach der Technologischen verarbeitet vom schliker. In unserem Fall, wird nicht mit kleiner Menge von Wasser gearbeitet 17-20%), ist dieser Faktor weniger ausgedrückt und diese Gipse erfordern eine Menge von Wasseraufnahme 12-15%. Bei den Labortests ist die Aufnahme minimal und es warzige zwischen 7-11% mit der Mischung. In der industriellen Bedingungen, Möglichkeiten bei der Form Vorbereitung, erfordert eine spezielle Verfahren zur Herstellung der Formen vom Gipsen wobei in Innerlichkeit des Gipskerns Rohre mit feineren Löcher auffinden, wo bei während der Hydratation vom Gipskernes, kapillaren vom gipsmaßen wehst.

4.4.4 REM

Während der Prüfung wurde auch das Aussehen geführt, Oberfläche der Gipskernes und Innerlichkeit der Struktur des Gipskernes. Vergrößerung und Ansicht, Ansicht wurde 250x-1000X, 5000X und10000x Vergrößerung.

P-1 Oberflächlich wie als auch der Innenteil zeigt mehr Fehler und kein Homogenität. In der Struktur, bemerkt man kleine Löcher in Kugelform bis 100µm.

Bei den Proben in größere Mengen vom PCE mit 0,12% die Poren sind sehr klein und mehr Homogenisch, aber der Kapillarität erniedrigt sich sehr (sieh untenstehende Bilder).

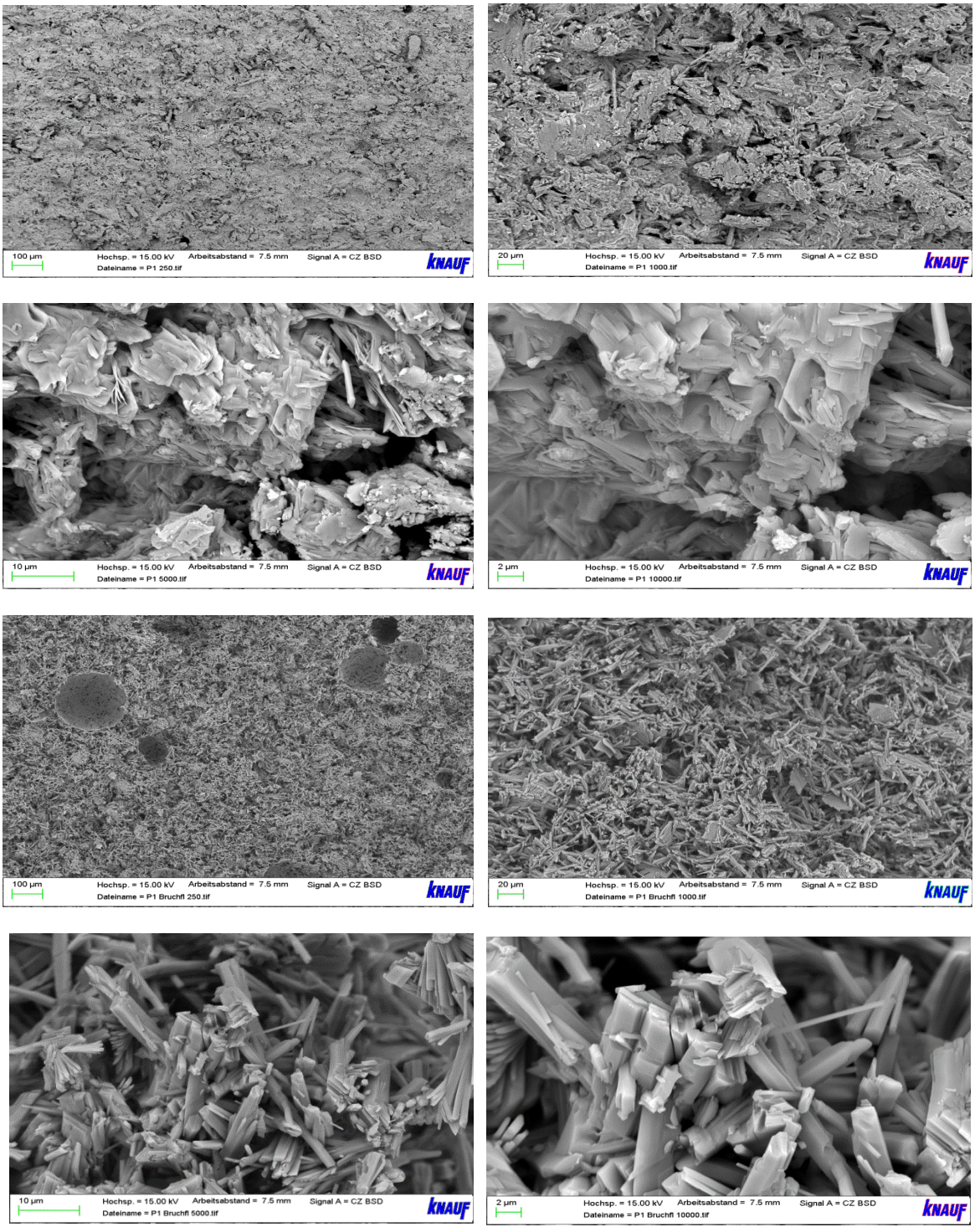


Bild.1 (P-1 Ohne Melflux 5581 F)

REM Aussen Oberfläche und Gebrochene Oberfäche (250x;1000x: 5000x: 10000x)

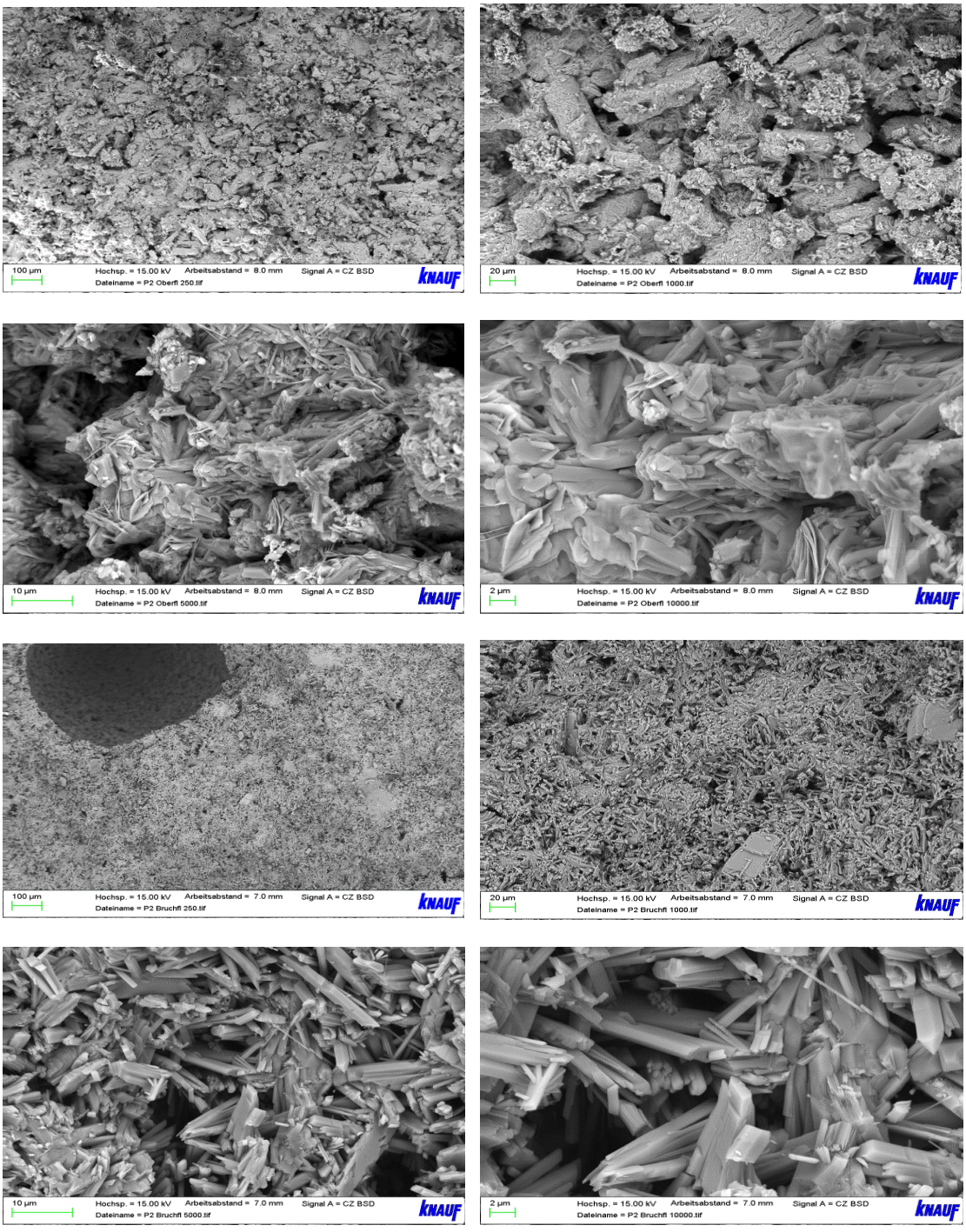


Bild-2 (P-2 mit 0,04 % Melflux 5581 F)

REM AussenOberfläche und Gebrochene Oberfläche (250x, 1000x, 5000x und 10000x)

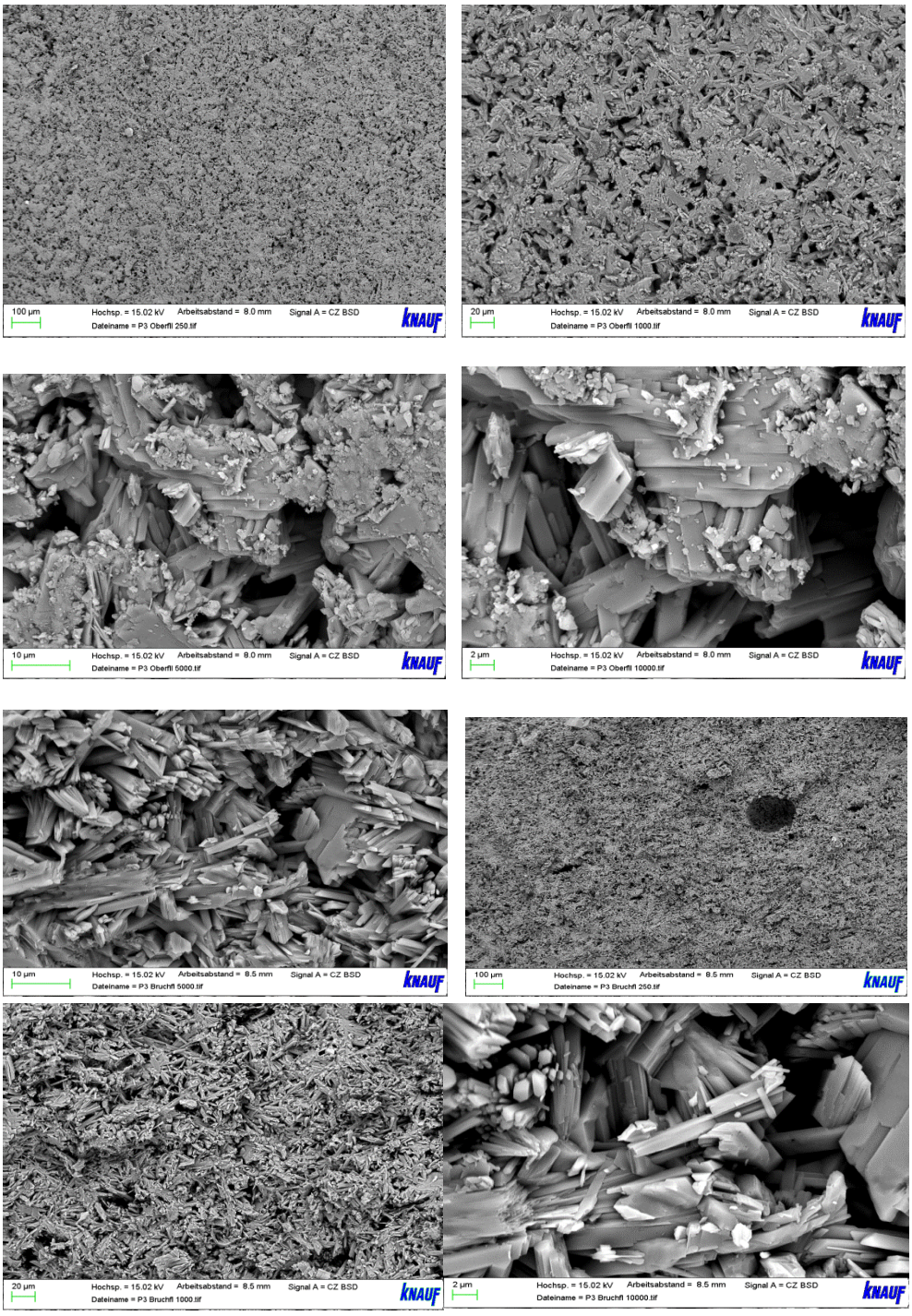
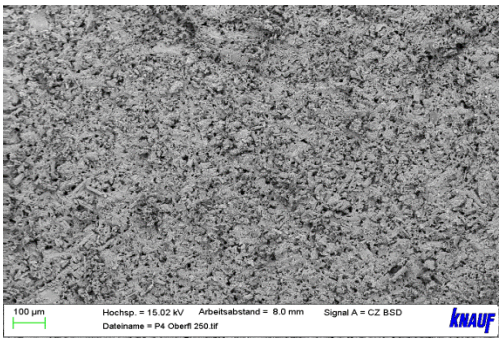
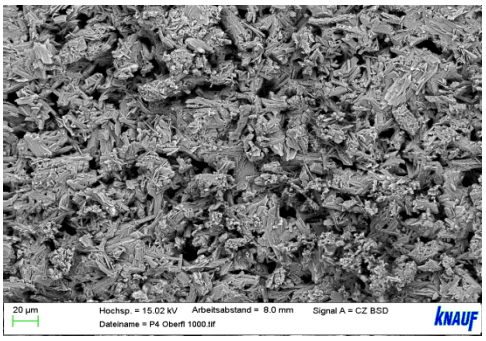
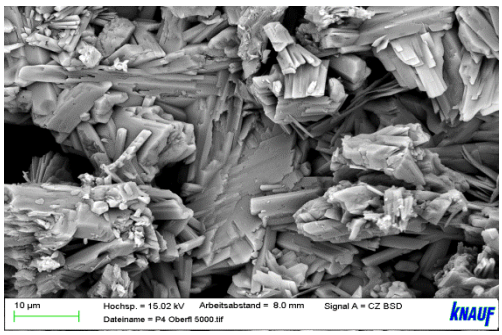


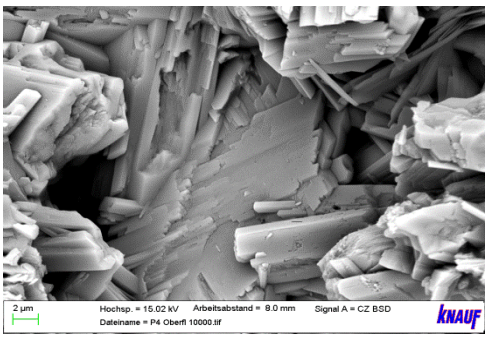
Bild-3 (P-2 mit 0,08 % Melflux 5581 F)

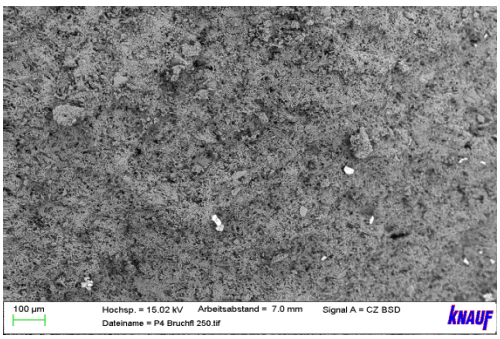
REM AussenOberfläche und Gebrochene Oberfläche (250x, 1000x, 5000x und 10000x

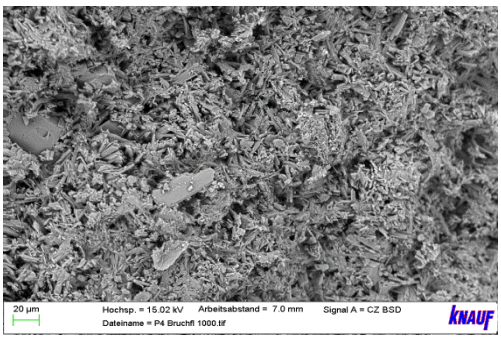


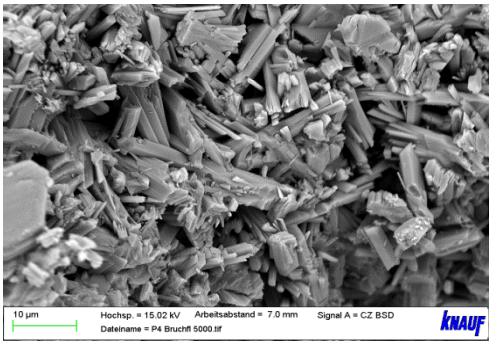












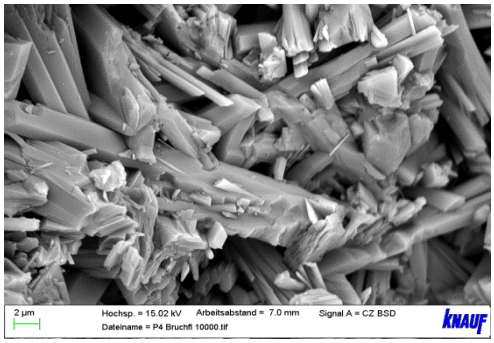


Bild-4 (P-2 mit 0,08 % Melflux 5581 F)

REM AussenOberfläche und Gebrochene Oberfläche (250x, 1000x, 5000x und 10000x)

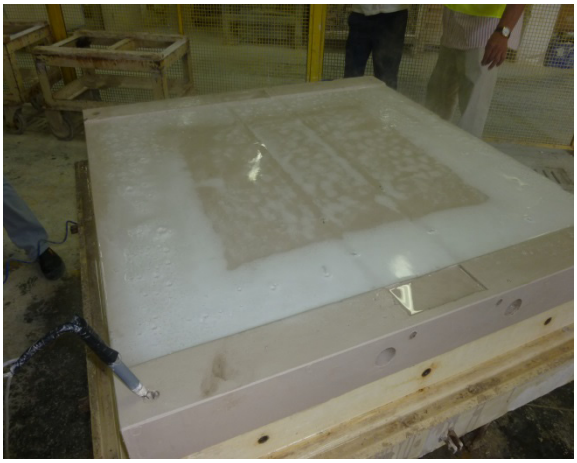


Bild- 5 Entwesserung

Bild-6 Fertigforme

Die Entwesserung iniziert bessere Kapilarität und steigt cca 40-50 % mehr als bei Normale Gipskern in Labor Bedingungen

Resümee

Von den durchgeführten Testierungen kann man sehen das der Influenz von PCE in Gipsmasen ist, dabei soll in Größe von:

1. Verringerung der Wassermenge 30-35 %
2. Die Erhöhung von Konsistenz
3. Im Verarbeitung vom Material in einem frischen zustand (wie Suspension)
4. Wehst die Homogenität des Gipskernes
5. Wachsen Mechanische Eigenschaften
   Überdosierung vom PCE erhöht den Abstand von Wasser suprinene der Gipsbrei und die Wirkung von der Versteifungszeit in kleine Nuancen.

Literatur

1.Schröfl, Grüber,Plank*: Interactions between PCE Superplastizers and Components present in Ultra-High Strength Concrete.(201)*

*2.**ZKG-32 Dr B.Hans Bertram Fischer, Prof Dr Horst Michael Ludwig**: Fliesmittel im CalziumsystemenVerflüswirkung und Beeiflussung der hydratation(2013)*

*3.ZKG -59 **Plank.J,Vlad D:** Untersuhungen vonPCE in Sulfatiscg angeregtem Anh. – Fliessesrich (2006)*

*4.**Hommer H**.: Itereaction of PCE in Defloculants for castables, Orlando(2005)*

Internet: Verschidene Thema über PCE

Е.Н. Потапова, О.Н. Матюхина, С.П. Сивков

Влияние полимерных добавок на структуру гипсоцементно-полимерного вяжущего

В последние время материалы и изделия на основе гипсовых вяжущих активно захватывают рынок строительных материалов, вытесняя при этом традиционные составы на основе цемента. Гипсовые вяжущие вещества и материалы на их основе обладают рядом ценных качеств. Производство гипсовых вяжущих нетоксично, характеризуется низким расходом топлива и энергии (примерно в 4-5 раз меньше, по сравнению с производством цемента). Гипсовые материалы обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, огне- и пожаробезопасностью, сравнительно низкой плотность, декоративностью.

Наряду с положительными свойствами гипсовым изделиям присуща низкая водостойкость. Прежде всего, она проявляется в значительном падении прочности при увлажнении. Кроме того, гипс во влажном состоянии характеризуется ярко выраженной склонностью к деформациям ползучести, практически исключающей возможность его применения в изгибаемых армированных конструкциях. Эти отрицательные свойства гипсовых изделий сокращают области и масштабы их применения в строительстве.

Решение проблемы резкого повышения водостойкости гипса путем сочетания его с портландцементом и активными минеральными добавками и создания таких гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ), способствует значительному расширению областей применения изделий на их основе.

Структура и свойства ГЦПВ зависят от его состава и вида активной минеральной добавки. Поэтому в рамках данной работы изучено влияние полимерных добавок и активной минеральной добавки – метакаолин на структуру гипсоцементно-пуццоланового камня.

Исходные материалы и методы исследования

Для составления ГЦПВ было взято гипсовое вяжущее марки Г-5 ООО «Кнауф Гипс» (г. Красногорск), портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства «Подольскцемент» и метакаолин производства ООО «Синерго». В качестве полимерных добавок использовали гиперпластификатор Melflux 5581 (ГП), редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 8034H (РПП) и эфир целлюлозы Mecellose 7591 (ЭЦ).

Для исследования структуры применяли рентгеноструктурный метод, растровую электронную микроскопию. Форму огранения кристаллов моделирования с помощью программы Fases Version 3.7.

Изучение структуры гипсоцементно-пуццоланового камня

Необходимое количество метакаолина для приготовления ГЦПВ подбирали по

стандартной методике по изменению концентрации оксида кальция, содержащегося в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки. По полученным данным был расчитан составы ГЦПВ: гипсовое вяжущее – 52 %, портландцемент – 32 %, метакаолин – 16 %.

Для модифицирования состава и структуры гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были взяты различные полимерные добавки, выбор которых был обусловлен использованием их в составе сухих строительных смесей (плиточные клеи, наливные полы) для придания смесям специальных свойств. Изучена кинетика твердения вяжущего и установлены закономерности изменения прочностных и других характеристик при модифицировании его добавками. Установлено существенное изменение свойств гипсоцементно-пуццоланового камня на основе ГПЦВ с различными добавками. В связи с этим, была изучена структура гипсоцементно-пуццоланового камня.

Гипсоцементно-пуццолановый камень, твердевший 28 сут, содержит следующие гидратные фазы: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; эттрингит, гидроалюминат кальция состава C_4AH_{19}; гидросиликаты кальция C-S-H (I) и в виде примесей SiO_2 (вероятно из метакаолина).

Добавление к ГЦПВ модифицирующих добавок не меняет фазовый состав новообразований, а изменяет только соотношение между фазами. Это указывает на то, что новых фаз в присутствии полимерных добавок не образуется, но происходит изменение структуры.

Структура камня на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего довольно плотная и представлена кристаллами дигидрата сульфата кальция, гидросиликатами кальция, гидроалюминатами и эттрингитом (рис. 1 a, b) (принадлежность кристаллов к тем или иным фазам подтверждалась рентгеноструктурным анализом нескольких точек на кристалле). Портландита не наблюдается. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в виде гексагональных призм длиной 12…20 мкм и толщиной 1…2 мкм. Кристаллы эттрингита очень мелкие: l = (1,2…1,5) мкм, d = (0,1…0,2) мкм и их довольно мало. Выделяются гидросиликаты кальция в виде ячеисто-губчатой структуры из плёнок C-S-H толщиной 15…25 нм, которые образовались по пуццоланической реакции.

При модифицировании ГПЦВ добавками изменяется габитус кристаллов новообразований. Изменяются размеры и форма кристаллов двуводного гипса, эттрингита и гидросиликатов кальция.

Действие полимерных добавок сводится к уменьшению числа зародышей, замедлению их роста и образованию на зернах агрегата адсорбционной (молекулярной) пленки. Поверхностно-активные вещества образуют вследствие явления избирательной адсорбции пленки на гранях кристаллов, вырастающих из раствора, причем главным образом, на гранях с большой поверхностной активностью. Эти пленки задерживают скорость роста кристаллов, а также влияют на их форму, приближая её к глобулярной, путем уменьшения роста в каком-либо направлении.

Это обусловливает уменьшение размеров и формы кристаллов, в первую очередь, двугидрата сульфата кальция.

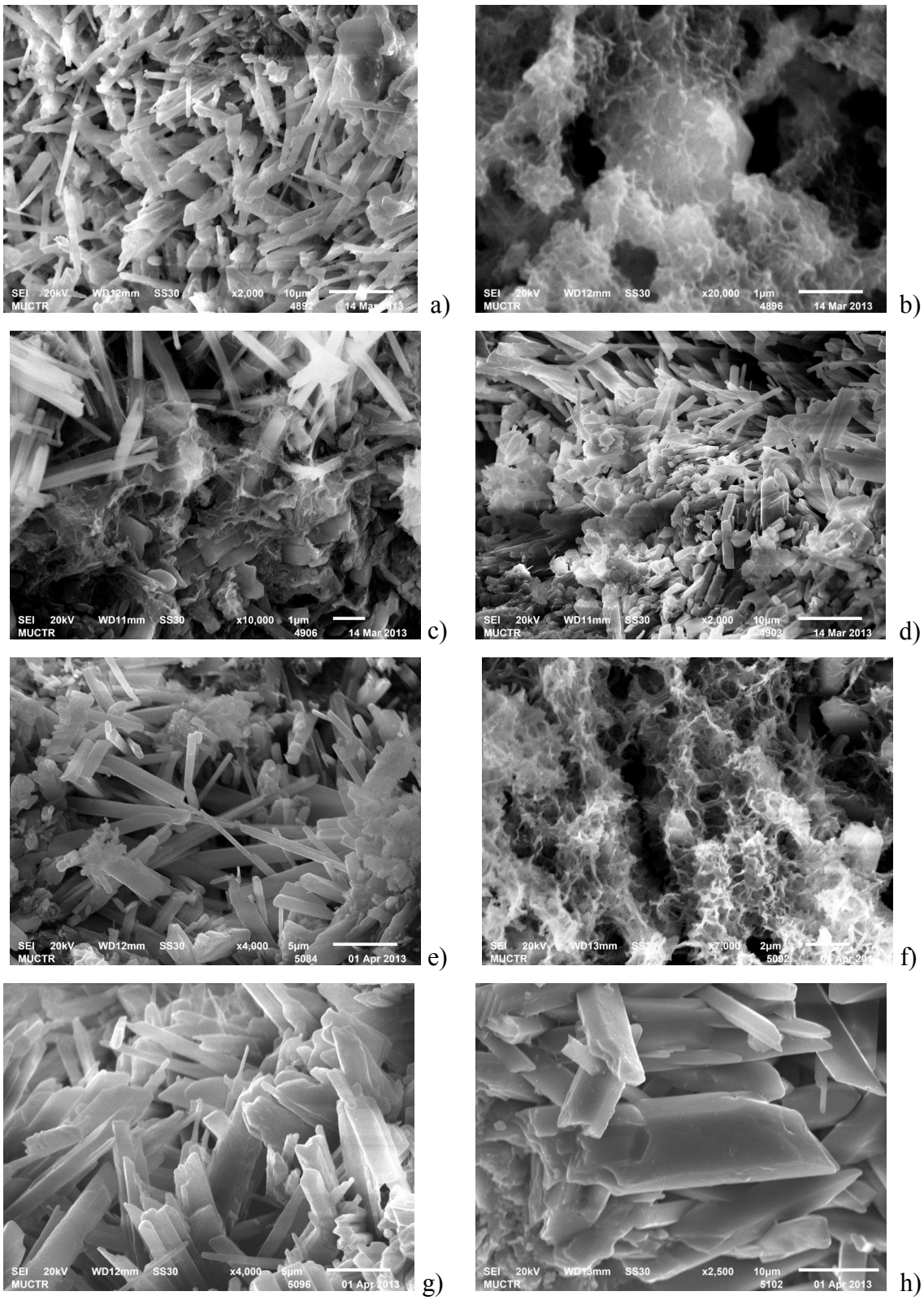


Рис. 1

Микроструктура гипсоцементно-пуццоланового камня, твердевшего 28 сут в присутствии добавок: a, b – без добавок; c, d - ГП; e, f - ЭЦ; g, h - РПП

В присутствии Melflux размер кристаллов двугидрата сульфата кальция снижается до 7…16 мкм, но при этом соотношение длина/толщина (l/d) не изменяется (рис. 1 c, d). Введение Mecellose обусловливает также уменьшение размеров кристаллов (до 5…10 мкм), однако отношение l/d снижается с 10 до 6, т.е. кристаллы, как-бы утолщаются (рис. 1 e, f). Vinnapas незначительно уменьшает длину кристаллов (до 9…15 мкм), но существенно их толщину – до 0,4…1,5 мкм (рис. 1 g, h).

Полимерные добавки также изменяют структуру кристаллов эттрингита. Melflux практически не оказывает влияния на габитус кристаллов эттрингита. В присутствии Mecellose длина кристаллов эттрингита l уменьшается до 0,3…1 мкм, а диаметр d до 0,05…0,07 мкм. Vinnapas способствует формированию более коротких и толстых кристаллов (см. рис. 1).

Таким образом, установлено изменение морфологии кристаллов в процессе твердения ГЦПВ. Такие трансформации хорошо коррелируют с изменением формы и размеров искусственных кристаллов двуводного сульфата кальция и эттрингита, синтезированных методом встречной диффузии. В данном докладе приводятся результаты по установлению взаимосвязи рентгеноструктурных характеристик минералов двуводного сульфата кальция (hkl) с их гранной формой (пинакоид, ромбоэдр, гексагональная призма). Аналогичная работа проведена и для кристаллов эттрингита.

Построение простых форм огранения кристаллов двуводного сульфата кальция

Простые формы огранения связаны с типом кристаллической решетки, видом симметрии или точечной группы, присущей данному индивидуальному веществу. Кристаллографически доказано существование тридцати двух видов симметрии, которые в сочетании с семью сингониями (триклинная, моноклинная, ромбическая, тригональная, тетрагональная, гексагональная, кубическая) дают 230 пространственных групп. В зависимости от принадлежности индивидуального вещества к той или иной пространственной группе при кристаллизации кристаллы будут ограняться определенными гранными формами. Кроме того, соотношение гранных форм, преобладающих в огранении, зависит от параметров элементарной ячейки индивидуального вещества и условий роста.

Двуводный сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, в форме призм, вытянутых вдоль оси [001] и пластинок с совершенной спайностью по (010) и спайностью по (100) и (011), а также двойников в форме ласточкиного хвоста. Параметры кристаллической ячейки: a = 6.2410 Å; b = 15.1300 Å; c = 5.6450 Å; β = 114.40 °.

Для моноклинной сингонии характерны следующие простые гранные формы: пинакоид; вертикальная ромбическая призма; наклонная ромбическая призма.
При работе с программой Faces требуется выбирать сингонию, к которой относится исследуемый кристалл. Затем необходимо ввести параметры элементарной ячейки, выбрать простые гранные формы и процент, который

данная гранная форма занимает на кристалле. После этого появляется кристалл, гранные формы которого окрашены в разные цвета. Кристалл можно вращать, а также, изменяя параметры hkl и процентное соотношение, можно менять геометрические размеры кристалла.

Методом встречной диффузии синтезированы кристаллы двуводного сульфата кальция в присутствии полимерных добавок. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что все синтезированные кристаллы соответствуют фазе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, при этом расположение пиков, характерных для $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что молекулы полимерных добавок не внедряются в структуру двуводного сульфата кальция. Однако относительная интенсивность пиков на рентгенограммах кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с добавками отличается от контрольного образца (табл. 1). Это объясняется тем, что присутствие в растворе исследуемых добавок влияет на процесс кристаллизации, форму и размер кристаллов двуводного гипса за счет адсорбции молекул добавок на гранях кристаллов.

Таблица 1 Изменение интенсивности пиков, характерных для $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, в присутствии полимерных добавок

№ пика	d, Å	Интенсивность, %, для образцов с добавками			
		-	ГП	ЭЦ	РПП
2	7,63	100,0	100,0	100,0	100,0
3	4,283	12,8	15,16	8,48	10,23
4	3,065	14,43	14,82	15,89	15,38
5	3,799	21,77	21,40	15,29	16,41

Анализ рентгеновских рефлексов базы данных JCPDS (33-0311) показал, что для синтезированных кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ наиболее характерными являются гранные формы, представленные в табл. 2.

Таблица 2. Гранные формы, характерные для $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

№ пика	d, Å	Индекс hkl	Гранная форма
2	7,63	020	пинакоид
3	4,283	021	наклонная ромбическая призма
4	3,065	041	наклонная ромбическая призма
5	3,799	040	пинакоид
5	3,799	130	вертикальная ромбическая призма

Таким образом, анализируя данные табл. 1 и 2, можно предположить, что присутствие гиперпластификатора будет способствовать росту граней 021 и 041, и незначительно подавлять рост граней 040 и 130. В присутствии ЭЦ или РПП рост граней 021, 040 и 130 будет подавляться, а рост грани 041 – увеличиваться. Причём РПП менее подавляет рост граней 021, 040 и 130, по сравнению с ЭЦ.

Далее с помощью компьютерной программы Fases, на основании данных рентгенофазового анализа и информации по рентгеновским рефлексам базы данных JCPDS (33-0311), были построены возможные формы кристаллов

двуводного сульфата кальция, синтезированных, как в чистом виде, так и в присутствии полимерных добавок (рис. 3).

Известно, что действие поверхностно-активных веществ (ПАВ) связано с их ад-

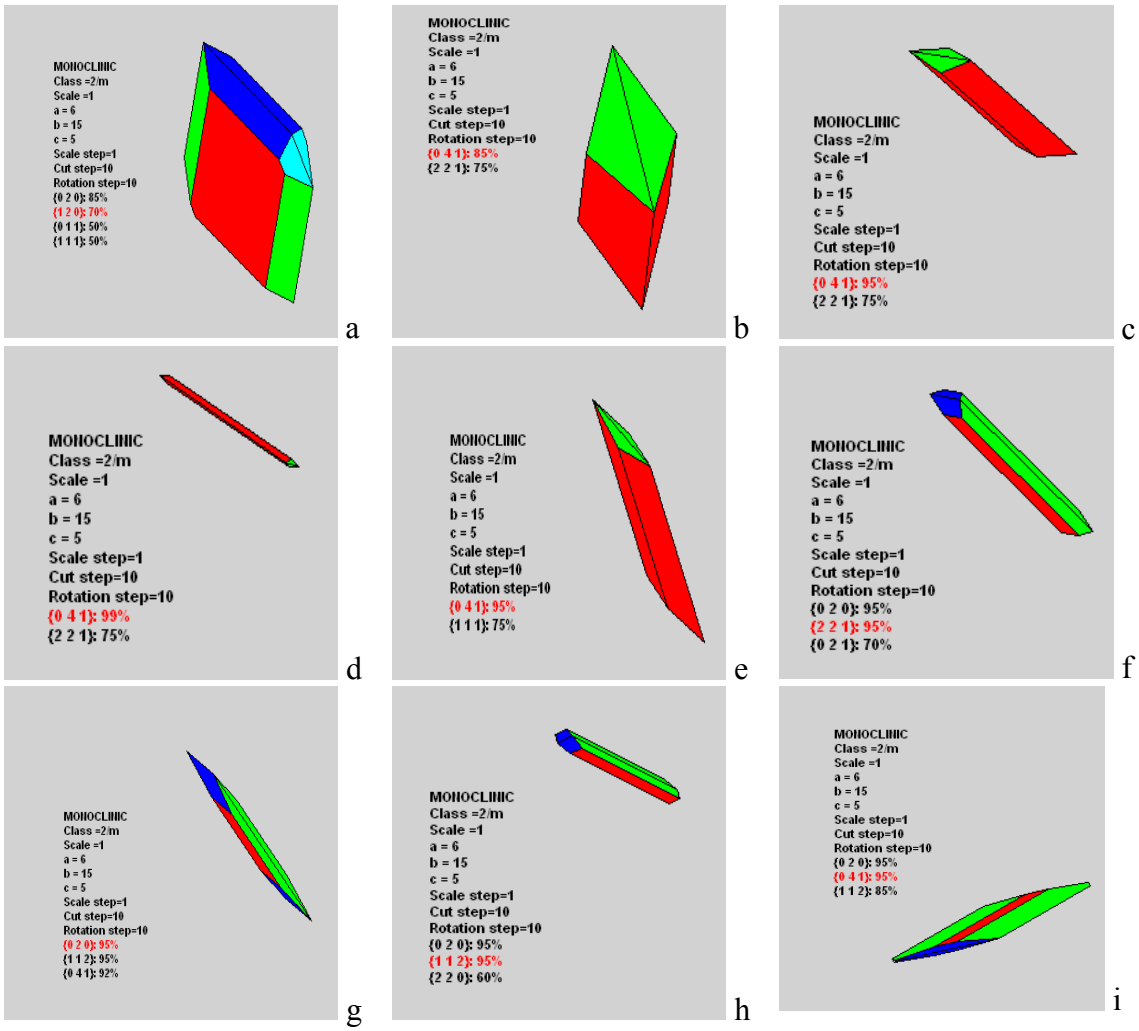
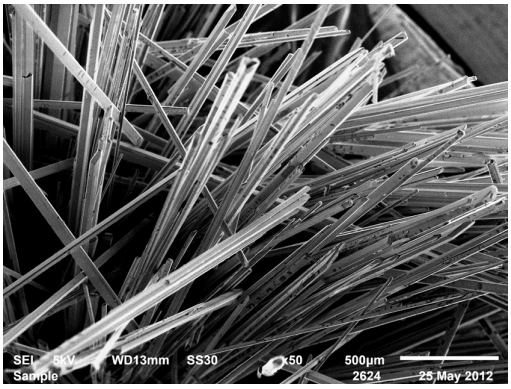


Рис. 2
Формы кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: a - модель кристалла, построенная по рентгеновским рефлексам базы данных JCPDS (33-0311); b – i - возможные формы кристаллов в присутствии добавок: b, c, d - без добавок; e, f – с добавкой ГП; g, h – с добавкой ЭЦ; i – с добавкой РПП

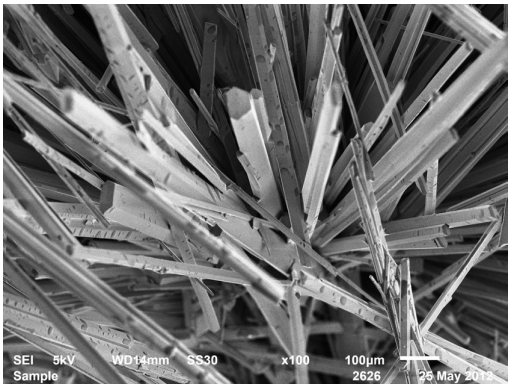
сорбцией на поверхности субмикрозародышей, что препятствует дальнейшему росту зародышей. Кроме того, они изменяют поверхностное натяжение между раствором и поверхностью зародыша, увеличивая работу образования зародыша. Молекулы полимера адсорбируются на гранях, обладающих наибольшей поверхностной энергией. Поверхностная энергия плоскостей 010 (пинакоид), 120 (вертикальная ромбическая призма), 011 и 111 (наклонная ромбическая призма) в кристаллах двуводного сульфата кальция составляет 240±8, 480±40, 640±200 и 1540±160 мДж/м^2, соответственно. В связи с этим можно предположить, что молекулы полимеров преимущественно адсорбируются на плоскостях, имеющих

наибольшие значения поверхностной энергии, т.е. на плоскостях 111 и 011 и, тем самым снижают скорость зародышеобразования.

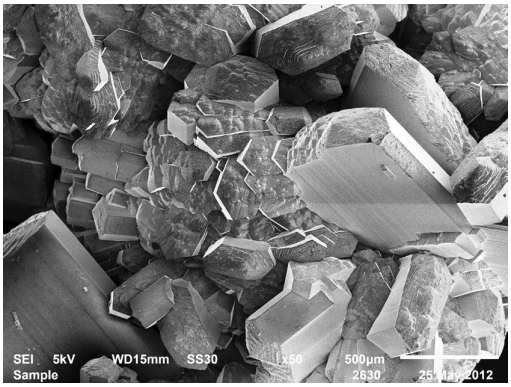
С целью подтверждения достоверности построенных форм огранения кристаллов двуводного сульфата кальция, были проведены электронно-микроскопические



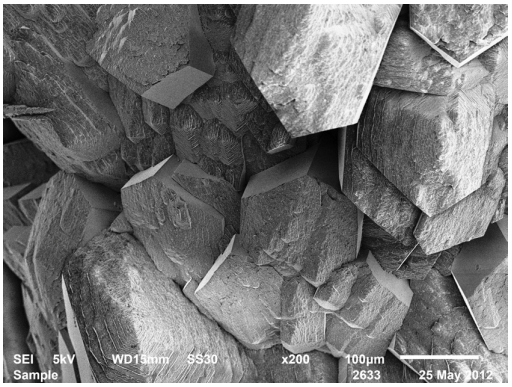
a)



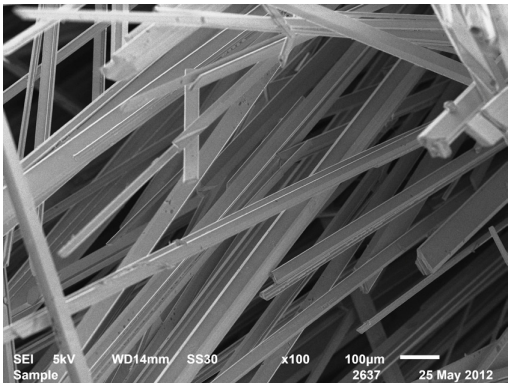
b)



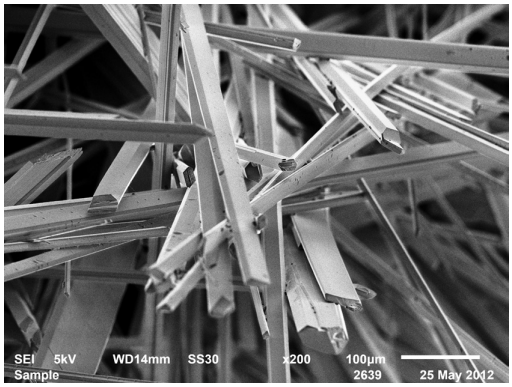
c)



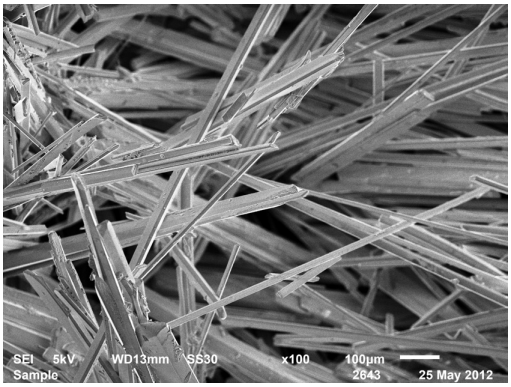
d)



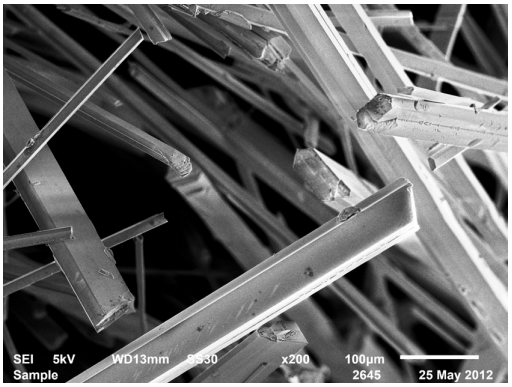
e)



f)



g)



h)

Рис. 3
Микроструктура кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированных с полимерными добавками: a, b – без добавок; c, d - ГП ; e, f - ЭЦ ; g, h - РПП

исследования (рис. 3). Установлено, что длина кристаллов двугидрата сульфата кальция, синтезированного без добавок, составляет от 1500 мкм до 5 мм, и кристаллы имеют призматическую форму, вытянутую параллельно плоскости 130. Форма кристаллов соответствует ранее построенным компьютерным моделям (см. рис. 2 b-d).

При добавлении ГП размер кристаллов уменьшается: длина кристаллов составляет 50…500 мкм, ширина – 100…550 мкм. Кристаллы сохраняют призматическую форму, однако ширина плоскости 020 заметно увеличивается по сравнению с кристаллами без добавок. Так для кристаллов без добавок ширина плоскости 020 не превышает 50 мкм, в то время как ширина этой же плоскости у некоторых кристаллов с добавкой ГП – 550 мкм, что соответствует компьютерным моделям (см. рис. 2 e-f).

При добавлении ЭЦ длина кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ практически не изменяется и составляет также как и для кристаллов без добавок от 1500 до 5000 мкм. Форма кристаллов соответствует призматической, однако, кристаллы более узкие. Это связано с тем, что в присутствии ЭЦ рост граней 021 и 130 подавляется, а рост грани 041 увеличивается. При этом плоскость 030 становится более узкой, и ее ширина составляет 10…50 мкм. Следует отметить, преобладание кристаллов шириной 10…20 мкм. Форма кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ соответствует построенным компьютерным моделям (см. рис. 2 g-h).

При добавлении РПП размер кристаллов составляет 400…1500 мкм. Рост грани 041 увеличивается также как и у кристаллов ДГ с добавкой ЭЦ, но рост граней 021 и 130 подавляется менее интенсивно по сравнению с кристаллами с добавкой ЭЦ. Поэтому кристаллы двуводного гипса, синтезированные с добавкой РПП, являются чуть более широкими со средней шириной 20…50 мкм, при этом ширина некоторых кристаллов достигает 100 мкм, что подтверждается компьютерной моделью ((см. рис. 2 i).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что модели кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, построенные при помощи компьютерной программы Fases, соответствуют данным электронно-микроскопического анализа синтезированных кристаллов двуводного гипса.

В целом, анализируя полученные результаты можно отметить, что морфология кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированных из растворов в присутствии полимерных добавок, и морфология кристаллов двуводного сульфата кальция в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем с теми же полимерными добавками, одинаковы.

Это позволяет сделать вывод, что метод рентгеноструктурного анализа может быть использован для прогнозирования формы и внешнего вида кристаллов. А поскольку изменение морфологии кристаллов в присутствии полимерных добавок отражается на прочностных характеристиках и других свойствах вяжущего, то можно прогнозируя характер изменения размера и формы кристаллов

регулировать физико-механические свойства материалов на микроструктурном уровне.

M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gaifullin

Composition and hydraulic activity of a haydite dust as an active mineral additive

Introduction

Introduction of fine fillers and active mineral additives in the composition of mineral and organic binders is one of the tendencies of management in the structure and properties of binders and materials on their basis, in increasing economic and technical efficiency and in reducing power intensity during production.

When wastes and byproducts of industry are used as mineral additives in binders environmental problems are solved as well. Nowadays a wide range of mineral additives with hydraulic and pozzolanic activity of different origin are used when producing composite cements /1/.

Wide ranges of mineral supplements with pozzolanic properties are milled calcined clays, their application to improve the water resistance of lime materials was well known in the ancient world. In the past decades metokaolin with high pozzolanic activity obtained by calcining kaolin clay at a temperature of 600-800 degrees Celsius is used to improve the physical technical properties and durability of cement compositions /2, 3/. Due to the limited fields of kaolin clays widely distributed thermally activated clay with little kaolin is used in a number of countries as a pozzolanic additive in cements and concretes /4, 5/.

One of the varieties of mineral additives based on calcined clay with pozzolanic properties is a waste product of expanded clay gravel - haydite dust. Up to 7-8 tons of haydite dust are formed daily in every factory producing expanded clay gravel. /6/ Application efficacy of haydite dust as a mineral additive in cement binders is well known /6, 7/. In prior studies, information about the influence of the material composition and dispersion of haydite dust on its pozzolanic properties was not provided. This paper presents the results of such research.

Methods and materials

The following samples of hadite dust were used in the research: expanded clay gravel workshop of Nizhnekamsk LLC "Kamenergostroyprom" with cyclone dedusting (HD-1) and dedusting filters (HD-2); expanded clay gravel workshop of LLC "Construction Management - 4" of "Tatstroi" with cyclone dedusting (HD-3); expanded clay gravel workshop of LLC "Ufa gypsum company" with cyclone dedusting (HD-4).

Table 1 presents grain size analysis of samples of haydite dust.

Table 1. Grain size analysis of samples of haydite dust

samples	Sieve residue,%							Over sieve pass with a cell of 0,05mm
	1mm	0,63mm	0,5mm	0,315mm	0,2mm	0,1mm	0,05mm	
HD-1	26,71	26,66	8,21	11,58	11,41	11,65	3,48	0,3
HD-2	8,20	10,83	4,3	4,38	1,07	2,85	16,88	51,94
HD-3	-	0,74	3,08	15,94	23,42	23,25	22,51	11,06
HD-4	-	1,41	3,57	18,17	29,06	35,39	10,5	1,9

The following methods were used in the research:
- definition of pozzolanic activity of haydite dust was carried by the absorption of CaO according to the procedure TU 21-31-62-89;
- determination of the specific surface of haydite dust was carried out on the «PSH-9» device by Kozeny-Karman method to define air permeability and porosity of the compacted powder layer at atmospheric pressure;
- grain size distribution analysis of haydite dust was done by laser dispersion method on the «LA-950» device of Horiba Instruments Ins;
- X-ray analysis was done using a D8 ADVANCE brand diffractometer of «Bruker» corporation;
- integrated differential thermal analysis was carried using synchronous termoanalyzer STA 409 PC of «NETZSCH» company;
- electron microscopy of thin sections of samples with aluminum coated was done at the electron microscope REMMA-202M PA «Elektron».

Discussions of results

Figures 1 and 2 present data on clayey raw materials used in the production of expanded clay at some of the factories. Haydite dust samples studied in this research were selected in those factories. Haydite dust of HD-1and HD-2 samples was produced on the basis of Biklyanskiy clay field, haydite dust of HD-3 sample – of Tarn-Varskiy clay field.

The data of X-ray diffraction of Biklyanskiyfield clay samples (fig.1) show the presence of montmorillonite (d = 14,3; 2,55 1,49 Å), kaolinite (d = 7,11; 4,44, 3,56 Å) and hydromica (d = 10,01; 5,02 Å) as well as silica (d = 4,26; 3,34 Å) and feldspar (d = 3,18 Å).

According to the data obtained during the thermal analysis of Tarn-Varskiy field clay (fig.2) endoeffect with temperature maximums of 120 ^{0}C, 560 ^{0}C, and 870 ^{0}C were found. This is typical to montmorillonite that is the main component of the presented clay and hydromica, and endoeffect with temperature maximums of 500 ^{0}C and 700 ^{0}C - typical to kaolinite.

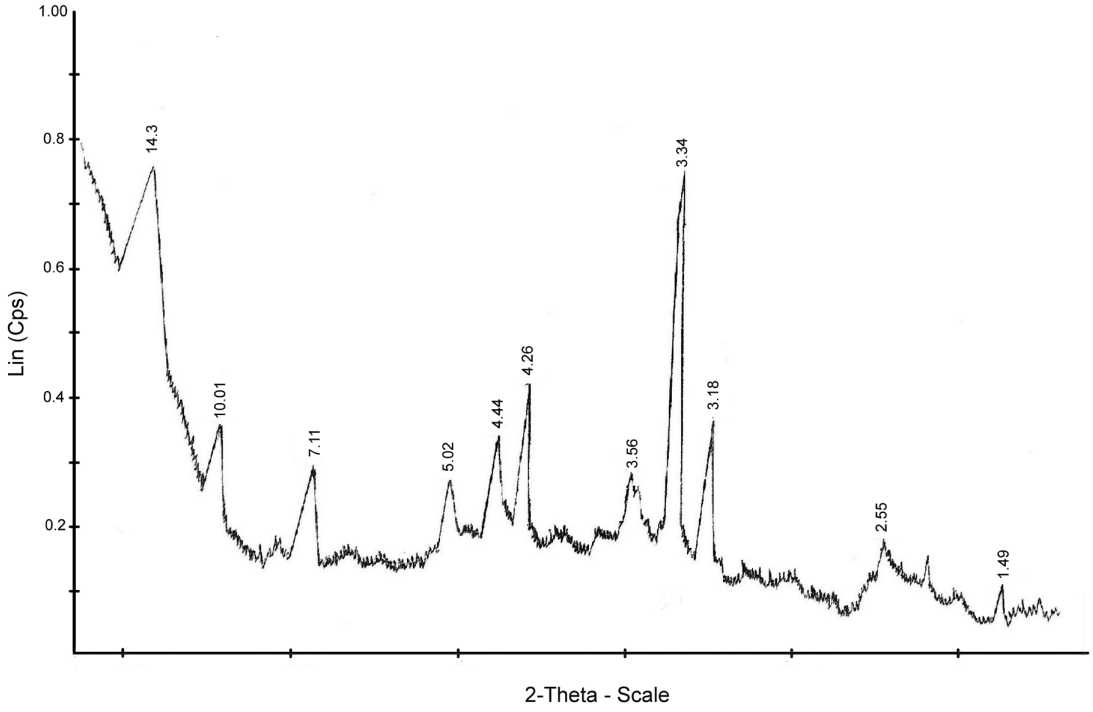


Fig. 1. Radiograph of clay of Biklyanskiy field

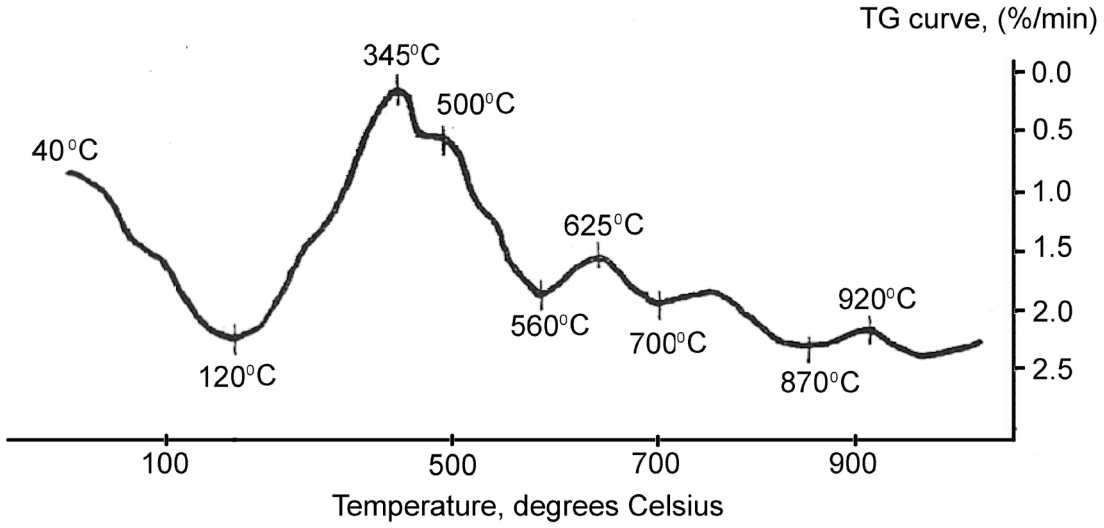


Fig. 2. Thermogram of clay of Tarn-Varskiy field

Table 2 presents the chemical composition of the studied samples of haydite dust. The analysis of the data presented in the table shows their slight difference in containing SiO_2. HD-1 sample when compared to the others has increased content of Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, K_2O и Na_2O.

Table 2. Chemical content of haydite dust samples

Content % absolutely dry weighed	Samples			
	HD-1	HD-2	HD-3	HD-4
SiO_2	59,12	58,38	62,74	60,53
TiO_2	0,92	0,87	0,85	0,84
Al_2O_3	17,85	16,32	16,41	15,28
Fe_2O_3	9,7	7,8	7,63	7,04
MnO	0,2	0,17	0,13	0,09
CaO	1,74	3,8	2,59	4,58
MgO	3,01	2,67	2,35	2,64
Na_2O	0,81	0,76	0,74	0,62
K_2O	2,26	2,14	1,92	1,97
P_2O_5	0,22	0,25	0,12	0,15
SO_3	0,93	1,4	0,07	0,36
losses when heating	3,05	5,15	4,21	5,50

Table 3 presents the mineralogical and the phase content of the studied samples of haydite dust.

Table 3. Mineralogical content of haydite dust samples

Sample	Phase content, mass. %
HD-1	Nondehydrated and dehydrated clay minerals (hydromica, montmorillonite) - 53; silica – 12; feldspar – 5; anhydride – 3; X-ray amorphous phase – 27
HD-2	Nondehydrated and dehydrated clay minerals (hydromica, montmorillonite) – 46; silica – 17; feldspar– 6; anhydride – 3; X-ray amorphous phase – 28
HD-3	Nondehydrated and dehydrated clay minerals (hydromica, montmorillonite - 54; silica – 24; feldspar – 8; X-ray amorphous phase – 14
HD-4	Nondehydrated and dehydrated clay minerals (hydromica, montmorillonite - 45; silica – 14; feldspar – 8; calcite – 3; X-ray amorphous phase – 30

The analysis of data in table 3 shows that HD-1 sample differs from other samples in high total content of nondehydrated and dehydrated clay minerals as well as in X-ray amorphous phase.

Crystalline structure of nondehydrated clay minerals obviously get different degree of imperfection during heating, X-ray amorphous phase includes heat treatment of the clay mineral products characterized by the complete absence of crystallinity.

This is proved by the absence of kaolinite in the samples HD-1, HD-2 and HD-3, which was presented in the starting clay material (fig. 1, 2). It is transferred to monohydrate kaolinite at temperatures 480-580 ^{0}C and to metakaolin - at 580-590 ^{0}C.

In this connection, it is appropriate to determine the content of nondehydrated clay for the studied samples of haydite dust. Analysis by swelling according to all-Union State Standard 8735-88 showed its content in HD-1, HD-2, HD-3 and HD-4 samples are 9,5; 11,3; 12,5 and 14,1 % respectively.

Studies by the standard method ТУ 21-31-62-89 showed that in the initial condition samples of haydite dust of HD-1, HD-2, HD-3 and HD-4 have pozzolanic activity by absorbance of CaO 130;121;118 и 115 mg/g respectively.

The highest level of pozzolanic activity of the HD-1 sample is associated with increased total content of dehydrated clay minerals and X-ray amorphous phase and low content of nondehydrated clay.

According to the beliefs of the authors of this research, increased content of nondehydrated clay leads to its increased screening by active particles of charged centers of crystals of dehydrated minerals with perturbed lattice and decrease in hydraulic activity of haydite dust.

Increased quartz content can lead to increased hydraulic activity of haydite dust due to increase in the content of amorphous silica in it, which is formed on quartz particles during firing and grinding.

Figure 3 shows the results of the studies of fineness ratio by laser dispersion method of haydite dust HD-1 sample in its initial unground state and milled to its specific surface of 250, 500 and 800 m^2/kg.

Initial haydite dust has two distinct peaks: the first one - with maximum content of particles with 6-15 microns corresponding to fractions of 1-30 microns, the content of which in the sample is 25,2 %; and the second one - with maximum content of particles with 300-800 microns corresponding to fractions of 30-1500 microns, the content of which in the sample is 74,8 % (fig. 3 a). The average particle size in a sample is 212,5 microns.

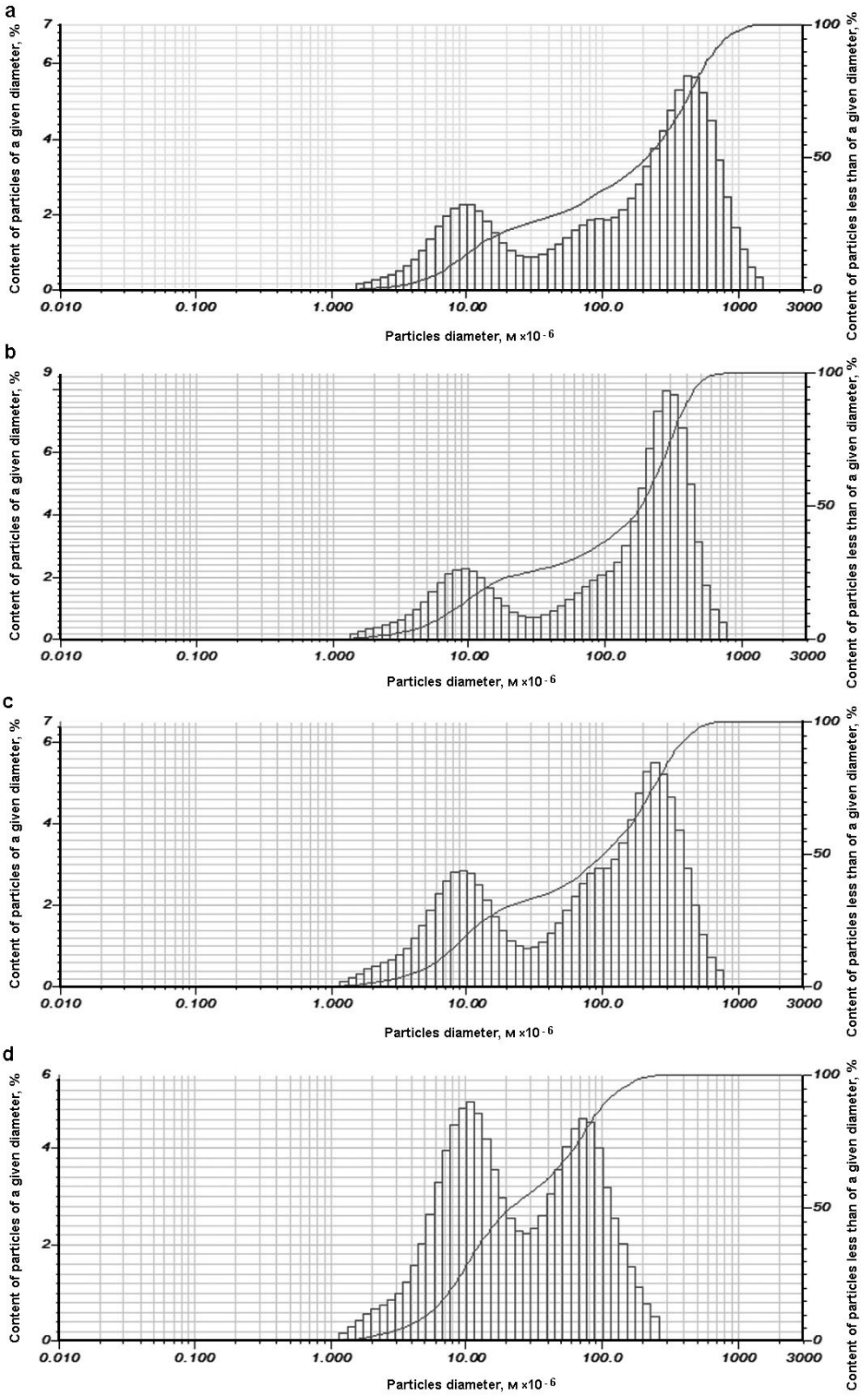


Fig. 3. Integral and differential distribution curves of particles of milled haydite dust samples HD-1: a) initial unground; b) milled to specific surface of 250 m^2/kg; c) milled to specific surface of 500 m^2/kg; d) milled to specific surface of 800 m^2/kg.

The haydite dust milled to the specific surface of up to 250 m^2/kg (fig. 3 b) have decrease in the average particle size up to 183 microns with a slight increase in the proportion of the finer fractions. The fraction of 1-30 microns with a maximum corresponding to the size of particles 6-15 microns is 25,4%; fraction 30-1000 microns with a maximum corresponding to the size of particles 250-400 micron is 74,6 %.

With further haydite dust, grinding to a specific surface of 500 m^2/kg (fig. 3 c) the average particle size is decreased to 101 microns. The increase of content of fraction of 1-30 microns with a maximum corresponding to the particles size of 6-15 microns up to 32,9% is observed and, respectively, decrease of content of fraction 30-1000 microns with a maximum, corresponding to the particles size of 200-350 microns up to 67,1 %.

The haydite dust milled to the specific surface of up to 800 m^2/kg (fig. 3 d) the average particles size decreases up to 21 microns. The content of fraction of 1-30 microns with a maximum corresponding to the particles size of 6-15 microns is 55,6 %, the content of fraction of 30-1000 microns with a maximum corresponding to the particles size of 50-150 microns is 44,4 %.

Increasing fineness to more than 800 m^2/kg under the existing milling equipment leads to significant increase of grinding time making further research in this direction impractical.

Table 4 presents the results of definition of pozzolanic activity by absorbance of CaO, which were studied during the research of samples milled to different specific surface of haydite dust.

Table 4. The pozzolanic activity of CaO absorption of haydite dust samples with different specific surface.

samples	specific surface, m^2/kg	activity, mg/g
HD-1	250	336
	500	462
	800	477
HD-2	250	316
	500	424
	800	447
HD-3	250	303
	500	379
	800	385
HD-4	250	292
	500	377
	800	383

The analysis of the results presented in the table 4, show that when increasing fineness there is a regular increase of pozzolanic activity of haydite dust. Depending on the composition of haydite dust compared to the original unmilled samples, pozzolanic

activity increases when ground to a specific surface of 250 m^2/kg – by 1,8-2,6 times, up to 500 m^2/kg – by 3,2-3,3 times, up to 800 m^2/kg – by 3,3-3,7 times. The most significant increase in hydraulic activity of haydite dust is reached at its fineness of 500 m^2/kg.

Conclusion

Thus, haydite dust should not be seen as a ceramic material, but as a thermally activated clay, containing dehydrated clay minerals with lattices of different levels of defects, X ray amorphous phase including products of heat treatment of clay minerals characterized by total absence of crystallinity and nondehydrated clay. Haydite dust is active mineral additive. Its content and activity depend on the content of clay mineral and the place of selection of haydite dust in the dust collecting system.

With the increase of the total content of the dehydrated clay minerals and X ray amorphous phase from 55,5 % to 70,5% and a decrease in the content of nondehydrated clay from 14.1% to 9.5 % the pozzolanic activity of initial haydite dust increases from 115 mg/g to 130 mg/g. When having fineness up to 500 m^2/kg of specific surface it increases from 377 mg/g to 462 mg/g respectively.

References

/1/ Additives to the concretes: Habdbook/ V.S.Ramachadran., R.F.Feldman, M.Collepardi and others; editied by V.S.Ramachadran.. M.: Stroyizdat, 1988. 575 pp.

/2/ Gleize P.J.P., Cyr M., Escadeillas G. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes // Cement and Concrete composites. 2007. Vol. 29. № 2. P. 80-87.

/3/ Calardone M.A., Gruber K.A., Burg R.G. High Reactivity Metakaolin (HRM): A New Generation Mineral Admixture for High Performance Concrete // Concrete International. 1994. Vol. 16. № 11. P. 32-40.

/4/ Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D., Montel J.M. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars // Applied Clay Science. 2009. Vol. 43. № 3–4. P. 322-330.

/5/ Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. № 1. P. 113–122.

/6/ Gorin V.M., Tokareva S.A., Sukhov V.Y., Nekhayev P.F., Avakova V.D., Romanov N.M. Expanded usage of clay gravel // Building materials. 2003. № 11. pp. 19-21.

/7/ Bajenov Y.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.N. Modified high-quality concretes. M.: ACB publishing house, 2006. 368 pp.

Author:

Dr. Khaliullin Marat
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: snxm2@bk.ru

Dr. Rakhimov Ravil
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: rahimov@kgasu.ru

Dr. Gayfullin Albert
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: gaifi@list.ru

Petropavlovskaya, V.; Novichenkova, T.; Buryanov, A.; Petropavlovskii, K.

Modifying the structure of composites based on calcium sulfate dihydrate

The possibility of regulation of optimization of composition of granular additions and partly replacement of binder for the high-disperse mineral component was studied in this paper. Effect of research of the crushed marble addition upon electric conductivity and solubility of disperse systems is presented.
The binary raw mixes made of calcium sulfate dihydrate powders of were prepared. Application of mineral addition allows to increase the strength of crystallization centers of calcium sulfate dihydrate. Also energy efficiency of process is enhanced.

1 Introduction

The structure of gypsum stone produced through condensation hardening is formed up in the system of dihydrates without hydration stage. It has denser packing of particles, than a plaster (paste). It can be explained with the use of an arranged (structured) grain formation of a raw mixture and technology of dry pressing /1/. The use of ultra- and nano-disperse powders as a part of plaster (paste) and anhydrite compositions allows to change the size and morphology of new crystalline clusters. The structured, dense and alike composition of material with small-sized crystals is created.
It results in lowering the structure defectiveness and porosity. Thus the surface area of crystalline contacts of hydrates is increased, physical-mechanical indexes of composite plaster materials is grown /2/.
To provide enhanced physical-mechanical characteristics of materials and their durability it is necessary to modify them on ultra- and nano-disperse levels. But it is also essential to carefully select natural compositions, a disaggregation method, a method of introduction and the composition of ultra- and nano-disperse modifiers. Then compactness of structure and the surface area of contacts can be increased. The strength of plaster matrix will be increased in composition materials /3/.
But the process of formation of structure of composition materials on the basis of dihydrates is difficult.
Formation of crystallizational contacts from condensation hardening of the systems on the basis of dihydrate incorporation is to provide identity of "a construction material" and a substrate.
Therefore it is necessary to exert as much influence as possible of the size, physical and chemical activity of particles dihydrates and their addition to process of crystallization of composite /3, 4/.
The gypsum or dolomitic powder, limestone, lime-tuff can be applied to increase the strength of gypsum structures, etc. /4/.
But to produce components in the form of high-disperse powders makes it a very labor-consuming and power wasteful technological operation. They shall have as a part of a

particle ultra- and the nano-disperse size. It is possible to use waste or by-products of industrial production – wastes of limestone, marble, microsilica.
It is possible to increase technological properties of gypsum materials produced from the condensation solidification with the application of synergy effect. It`s increased when using ultra- and nano-disperse additions are used and phase contacts between particles of calcium sulfate dihydrate are created /2/.
In these conditions gypsum of the denser structure can be formed. It consists of crystals of small size. Further relations at different structural levels of the hardened gypsum will be performed. Strength, water-resistance and longevity of composition gypsum material are enhanced /5/.

2 Material and methods

Gypsum as wastes from the Novomoskovsk area was used (Tula region). The chemical behaviour of gypsum corresponds to 1 and 2nd grades. The average maintenance of a dihydrate in natural gypsum makes 88,78 %. Binary powders of a dihydrates were mixed up. The average size of particles in powders were 4,18 and 2,8 mkm [4]. URALCARB 10 was the ultra-disperse component. It is wastes of ground marble ($CaCO_3$ – 97 %). It is delivered by the enterprise in Chelyabinsk region (TU-5716-002-56393945 – 2005). The average size of particles of the marble addition is 10 mkm, specific surface area of powder – 2100 - 2200 m^2/kg. The amount of the addition changed from 18 to 22 %. Such selection is made from the earlier researches based on [3]. Size composition of powders was evaluated from the results of dispersion analysis. The laser Fritsch Particle Sizer 'Analysette 22' was applied. Gypsum specimens-cylinders were tested on a laboratory hydraulic press. They had been stored during 14 days. Average density and strength of these specimens were estimated in accordance with GOST. Structural peculiarities of the compressed aggregates were defined by a method of electronic microscopy.

Main part

The influence of ultra- and nano-disperse components on properties of structures of condensation hardening with incorporation of dihydrates was studied in operation.
Mechanical characteristics of composites are monotonically grown, when the amount of the ultra-disperse addition increases. A mathematical model was used when strength of the modified gypsum was estimated. It is given in figure 1. A strength of gypsum compositions to content of marble and water ratio is a parabolic curve. It is appeared for all tested compositions.
If the addition amounts to 18 – 20 %, the quantity and the area of contacts are grown. The gypsum matrix modifies the structure and density of plaster is grown. It positively affects the strength of a composite material. If the amount of the additions increases more than for 20 %, the denser structure of the modified gypsum is worsened. Its porosity (fig. 2) is enhanced. The quantity of the very small-sized particles of a dihydrates of calcium sulfate (gypsum) and the carbonate addition in the disperse system exceeds best (specific) value.

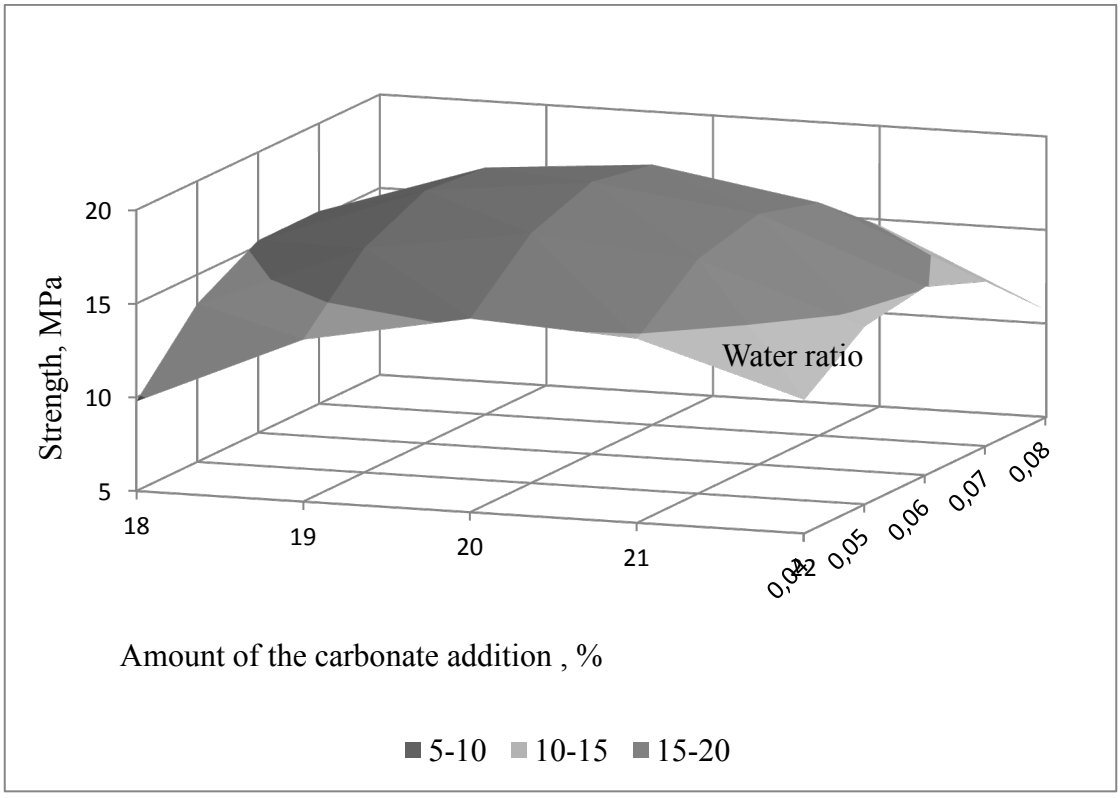


Fig.1 - Dependence of strength of gypsum condensation hardening on the basis of a dihydrates on content of addition and water (7 days hardening)

It results in lowering the mechanical properties of a composition material. The process of formation of structure of gypsum system of condensation hardening occurs under the influence of pressure. Therefore it is important to study the influence of the amount of water in raw compounds. It is found that the amount of water influences the strength and density of the modified structure. If the amount of water in raw compounds increases to 0,06 (fig. 3), workability of the raw compound is improved. It takes place because round grains of the composite material in water interlayers will be formed.

The increase of water lowers physical and mechanical characteristics of a material. Increasing water is not sufficient for effective multiplexing of a raw compound.

For each grain-size composite it is necessary to estimate the amount of water. Then the strength of the produced material reaches its maximum. It is explained by plasticizing effect of water. The optimum amount of water is determined by thickness of a hydrate cover and value of a surface area of a composite raw compound. The optimum amount of water for the modified composition of gypsum raw effect on strength and density makes 0,06.

Ultra-fillers participate in process of formation of structure and determine mechanical, physical and chemical conditions of hardening of system. Participation of a carbonate nano-additions in structurization is confirmed by researches of solubility. Its influence on the conductivity and solubility of a disperse system on the basis of dihydrate (fig. 4) is established.

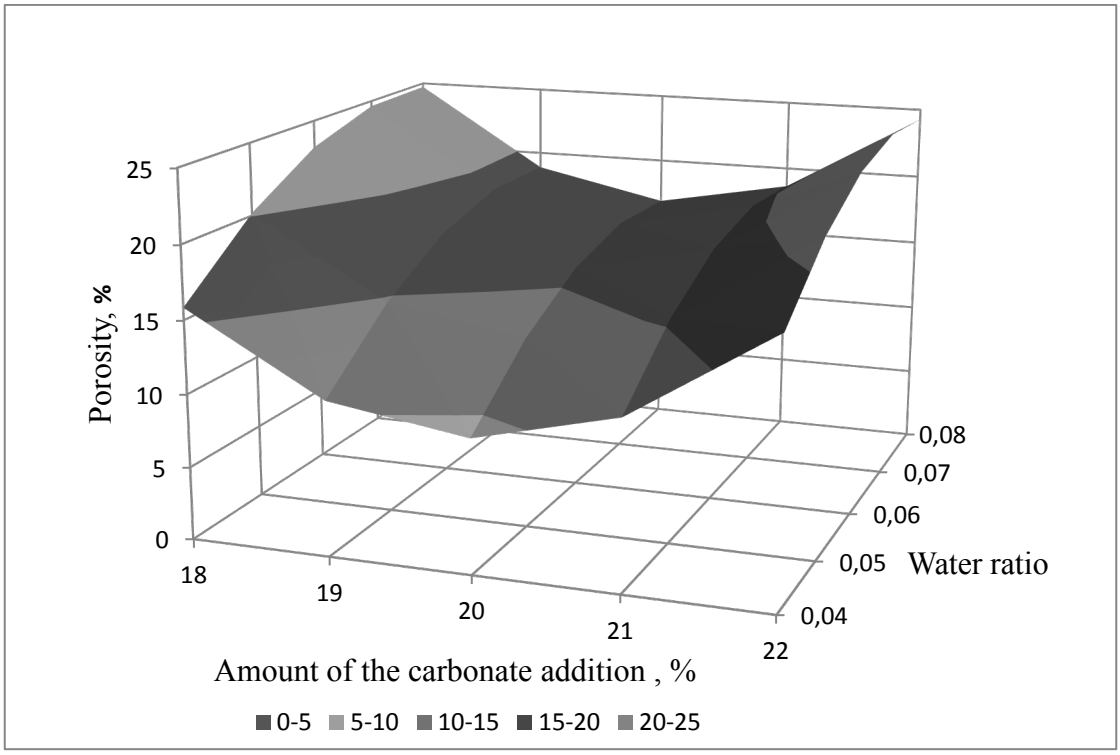


Fig.2 - Dependence of porosity of the modified gypsum produced from condensation hardening with dihydrates incorporated upon the amounts of the ultra-disperse addition and water

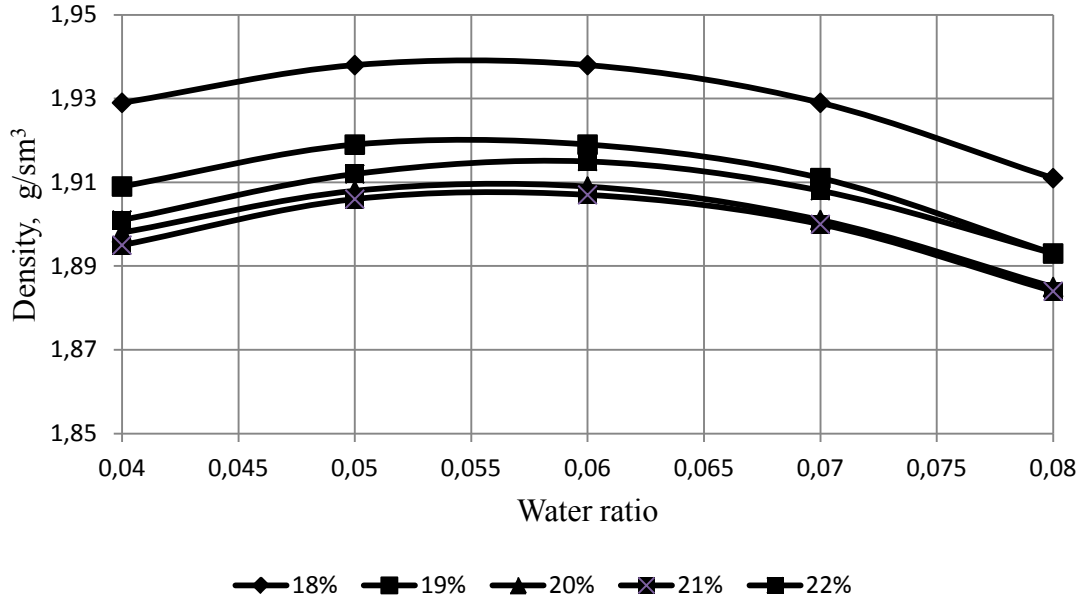


Fig.3 - Change in density of the modified structure of condensation hardening with dihydrate incorporated upon the amount of water in case of different quantity of the ultra-disperse marble addition

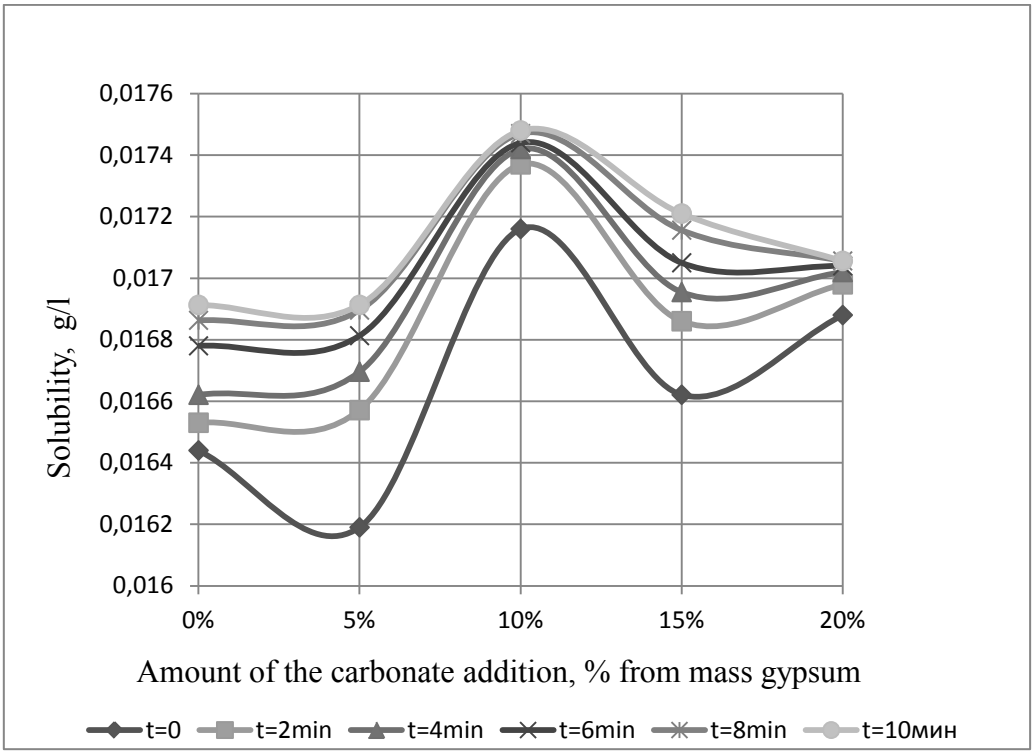


Fig.4 - Dependence of solubility of disperse system of dihydrate on the maintenance of a carbonate nano-addition

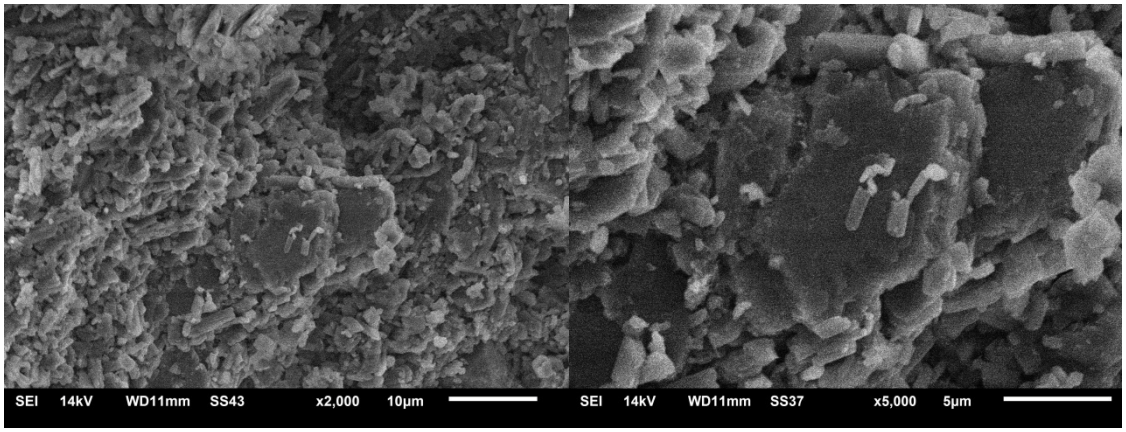


Fig.5 - Microstructure of the modified gypsum of condensation hardening

Their use as a part of composite and the optimized grain-size mixture allows to receive stronger structure of gypsum. There is a change of morphology of crystalline contacts. The structure of gypsum differs largely (fig. 5), it is characteristic for a dihydrate by nature (fig. 6).

The quantity of contacts in the compressed system of the normalized grain-size composites is increased. It forms the structure of high strength.

The increase of quantity of ions of calcium in a system of condensation hardening will contribute to activation of process of structurization, and the crystallized substance will get stronger /4/.

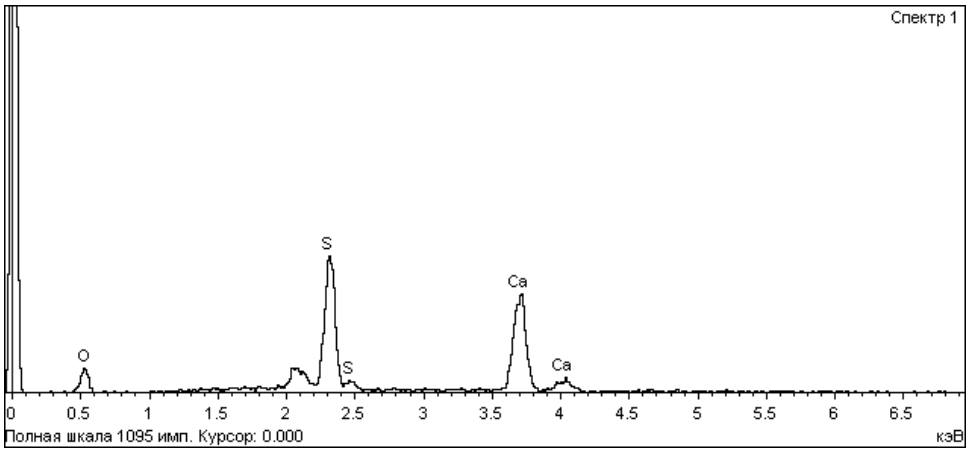


Fig.6 – Element-wise range of gypsum structure of condensation hardening

Conclusions

So the analysis of the conducted studies shows that in selection of a type of modifier for structures of condensation hardening it is necessary to choose the additives having in gypsum the overall number of ion of Ca^{2+}.
Optimum content of marble ground nano-additive (in view of physical and chemical aspects) makes 20 %. The composite gypsum material has density of 1900 kg/m^3 and a compressive strength at the age of 7 days of 20 MPa.
Regulation of properties of gypsum compositions of condensation hardening (through the modification of structure) will allow to provide increase of physics and technology properties of gypsum materials and products on their basis.

References

/1/ Belov V.V., Buryanov A.F., Jakovlev G.I., Fisher H.-B., Petropavlovskaya V.B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. Modification of structure and properties of structural composites on the basis of sulfate calcium / Monograph. M.: De Nova, 2012. 196 p.

/2/ Jakovlev G.I. Modification of anhydrite compositions by multilayer carbon nanotubes / G.I. Jakovlev, G.N. Pervushin, I.S. Maeva, A. Korzhenko, A.F. Buryanov, R. Machjulajtis // (2010), Stroitel`nye Materialy (Construction Materials), (7), pp. 25-27.

/3/ Buryanov A.F., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. / Increase of energy efficiency of mineral binder / (2010), Dry structural blends, (1), pp. 14-16.

/4/ Belov V.V., Petropavlovskaya V.B., Kedrova N.G. Role of an additive of a microcalcite in disperse systems on the basis of dehydrate / Vestnik Central

regional office RAASN: periodical scientific edition. Release 14. T.2/ RAASN, Иваново, 2010. pp. 3 – 9

/5/ Petropavlovskaya V.B., Buryanov A.F., Novichenkova T.B. Optimization of internal structure of the gypsum binder // (2012. 2011), Russian year-book of dry structural blends, pp.80-85.

Autors:

Dr.-Ing. Victoria Petropavlovskaya
Tver State Technical University, 22 Af. Nikitin

Tver, 170026, Russian Federation

Dr.-Ing. Alexsandr Buryanov
Moscow State University of Civil Engineering, 26 Yaroslavskoe chaussee

Moscow, 129337, Russian Federation

Dr.-Ing. Tatyana Novichencova
Tver State Technical University, 22 Af. Nikitin

Tver, 170026, Russian Federation

Undergraduate Petropavlovskii Kirill
Tver State Technical University, 22 Af. Nikitin

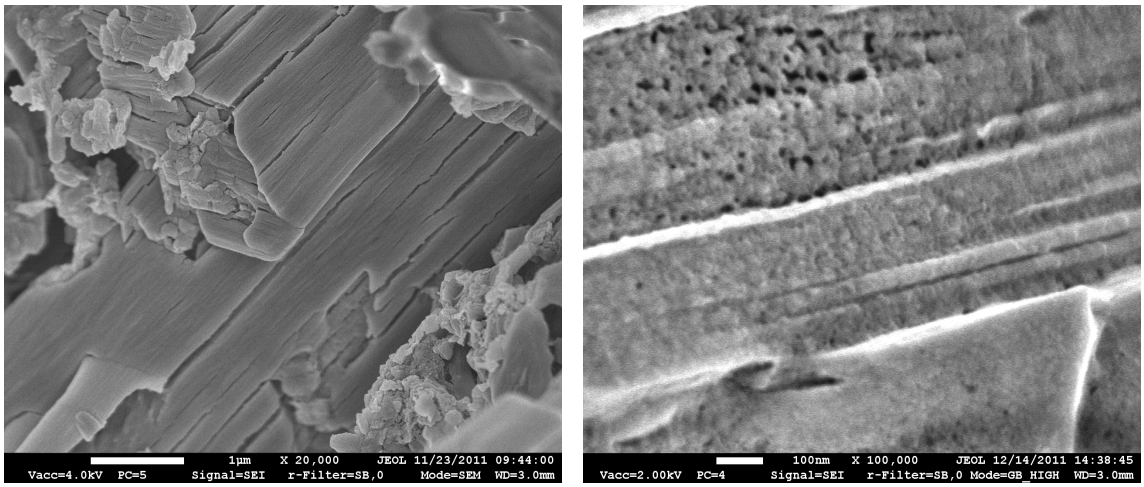
Tver, 170026, Russian Federation

Г.И. Яковлев, И.С. Полянских, Я. Керене [2], А.Ф. Гордина, И.А. Пудов

Улучшение физико-технических свойств гипсовых вяжущих комбинированной добавкой на основе ультра- и нанодисперсных систем

Свойства гипсовых материалов во многом определяются состоянием и структурой матрицы. Снижение многих недостатков гипсовых вяжущих и изделий возможно в результате создания композитов с использованием добавок, влияющих на протекание гидратации и формирование структуры гипсовых вяжущих /2-8/ меняя размер и морфологию кристаллов, состояние межфазной поверхности, пористость.

Известно, что низкая водостойкость и высокая ползучесть гипсовых материалов предопределены строением кристаллов и повышенной растворимостью двуводного гипса /9/. Как видно из рис. 1, под воздействием окружающей среды происходит изменение морфологии первичных кристаллов гипса с формированием дефектной структуры. Следовательно, при формировании структуры гипсовых материалов необходимо стремиться к формированию кристаллов, защищенных оболочкой (чаще аморфной структуры), менее растворимой чем гипс и предотвращающей деструкцию кристаллов гипса и ограничивающей доступ воды к кристаллам гипса.

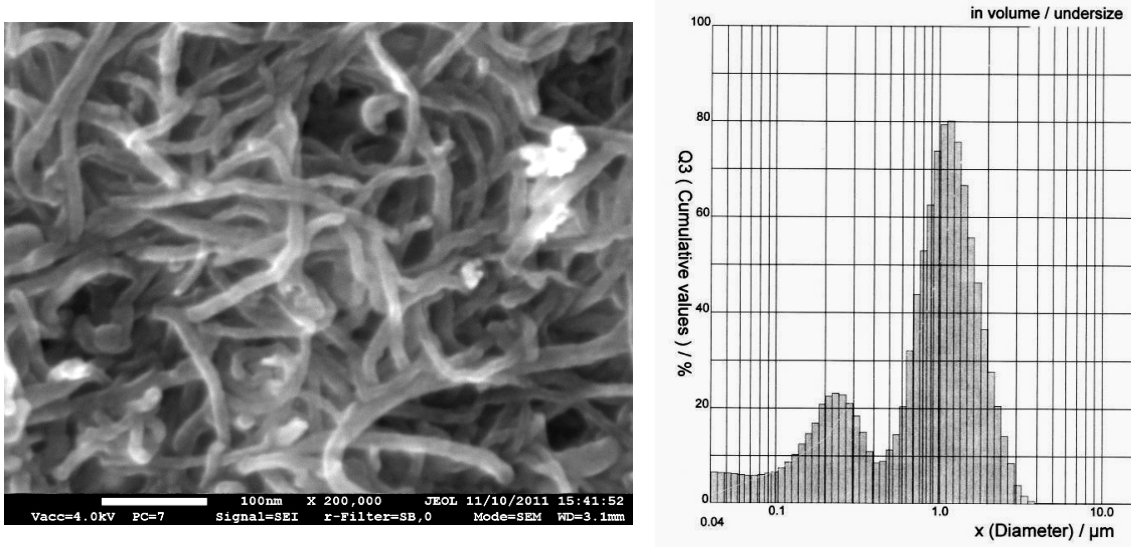


а) б)

Рис. 1. Микроструктура кристаллов двуводного гипса: (а) – разрушение кристалла гипса вследствие удаления водных прослоек, (б) – межслоевая эрозия пластинчатого гипса

К известным способам защиты структуры гипса от неблагоприятных факторов окружающей среды можно добавить использование углеродных наноструктур в сочетании с ультрадисперсными добавками, введение которых приводит к более глубоким преобразованиям в структуре затвердевшего гипсового камня /2, 3/.

Несмотря на многочисленные работы, описывающие структуру и свойства гипсовых матриц, модифицированных углеродными нанотрубками /1, 2/, до сих пор не установлен механизм воздействия на их структуру добавок, содержащих углеродные частицы нанометрового размера (рис. 2а).



а) б)

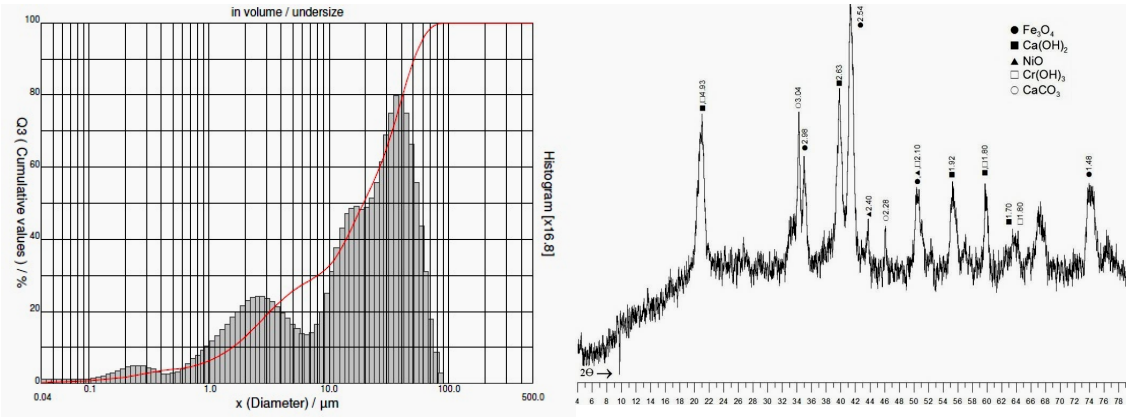
Рис. 2. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с привитыми функциональными группами на основе карбоксилметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45 при 200000-кратном увеличении (а), распределение частиц в дисперсии углеродных нанотрубок через 7 дней хранения – (б)

Модификация вяжущих матриц дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволяет повысить физико-механические характеристики гипсовых композитов за счет структуризации новообразований, морфология которых зависит, прежде всего, от степени равномерного распределения углеродных нанотрубок в объеме вяжущей матрицы. Важным моментом при использовании модифицирующих добавок на основе углеродных нанотрубок тщательная их дезинтеграция в водной среде (рис. 2б) и подбор вида поверхностно-активных веществ, обеспечивающих стабильность дисперсии при транспортировке и хранении.

Проведенный анализ дисперсий полученных с использованием высокоскоростных смесителей на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid показал наличие в водной дисперсии, кроме частиц в микрометровом диапазоне, наличие частиц со средним размером частиц 230 нм до 20 % от всего объема. Анализ дисперсий МУНТ показал необходимую устойчивость их в течение 7 дней после приготовления.

В качестве ультрадисперсной добавки использовалась металлургическая (колошниковая) пыль, образующаяся при производстве стали. Дисперсионный анализ пыли показал, что средний размер частиц представлен 20-30 мкм (рис. 3а).

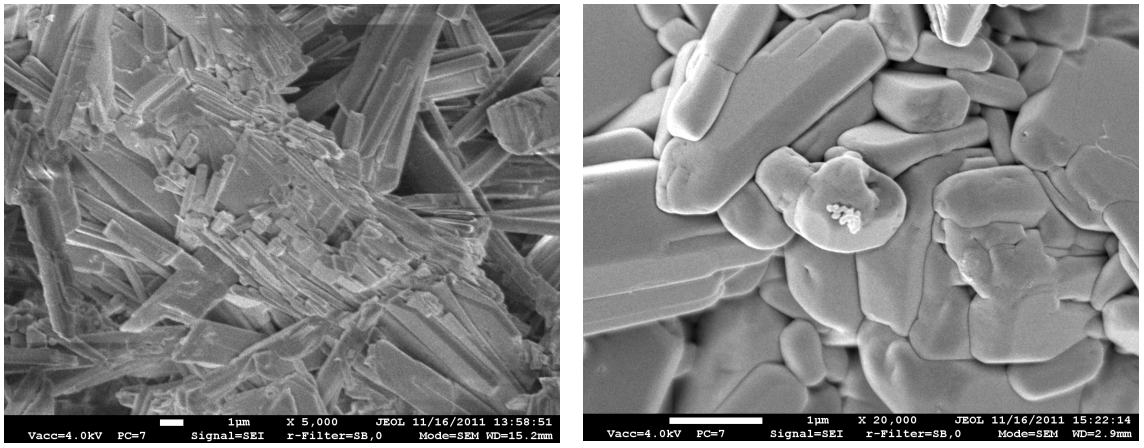
Рентгенофазовый анализ металлургической пыли показал (рис. 3б), что основные отражения на рентгенограмме соответствуют оксиду железа Fe_2O_3 (II, III) (d_α = 2,98; 2,54; 2,10; 1,48Å) и гидроксиду кальция $Ca(OH)_2$ (d_α =4,93; 2,63; 1,92; 1,70 Å), что свидетельствует о их значительном содержании в добавке.



а) б)

Рис. 3. Дисперсность металлургической пыли (а), рентгеновский спектр металлургической пыли (б)

Углеродные наноструктуры, выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование упорядоченной плотной структуры с блочной упаковкой кристаллов (рис. 4б). Наличие в колошниковой пыли гидроксида кальция приводит к формированию аморфной фазы на поверхности кристаллов гипса. Так, в работе /9/ авторы создавали условия для формирования аморфных покрытий гипсовых кристаллогидратов, блокирующих прямое воздействие воды структуру гипсовых вяжущих матриц. В итоге, достигается повышение физико-механических показателей гипсовой матрицы при оптимальном содержании углеродных нанотрубок в количестве 0,005 % и 0, 4 % колошниковой пыли от массы гипсового вяжущего (рис. 4).



а) б)

Рис. 4. Микроструктура затвердевшей гипсовой матрицы: (а) – без углеродных нанотрубок, (б) – модифицированная колошниковой пылью (0,5 %) совместно с дисперсией многослойных углеродных нанотрубок (0,005 %)

Анализ результатов механических испытаний показал (рис.5), что увеличение прочности достигается при концентрации ультрадисперсной добавки 0,4 % до 80

%, но при дальнейшем повышении концентрации наблюдается постепенное снижение механических показателей гипсового камня.

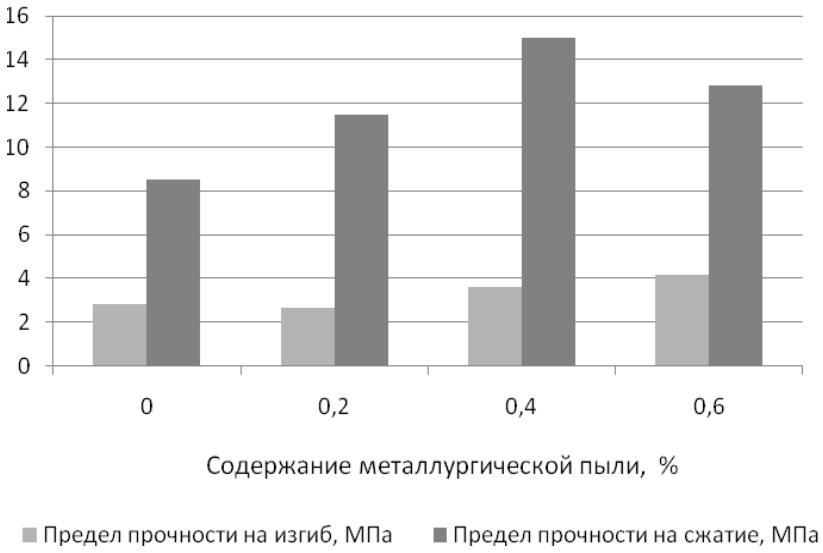


Рис. 5.

Прочность гипсовой матрицы с добавлением многослойных углеродных нанотрубок (0,005 %) и колошниковой пыли

Добавки при определенной концентрации (0,4 % и 0,005 %) выступают в качестве активных центров, по поверхности которых формируются кристаллогидраты двуводного гипса, образуя в зазорах между частицами пленочную структуру гипсовой матрицы с повышенной плотностью и прочностью. Т.е. значительное повышение прочностных показателей связано с проявлением синергетического эффекта, возникающего при совместном введении металлургической пыли и углеродных нанотрубок, которые, обладая высокой поверхностной энергией, способствуют переводу матрицы из объемного состояния в пленочное.
Вероятно, аморфная составляющая на их поверхности кристаллов гипса уменьшает «расклинивающий» эффект от воздействия водных прослоек, которому вменяют снижение водостойкости гипсовых материалов (табл. 1).

№	Содержание колошниковой пыли, %	Водопогло-щение, % через 4 часа	Коэффициент размягчения
1	0	25,3	0,4
2	0,1	26,2	0,8
3	0,5	26,2	0,85
4	1	27,4	0,8
5	3	30,7	0,64

Таблица 1.

Характеристики водостойкости гипсовых композиций

Из приведенных данных видно, что водопоглощение исследуемых композиций изменяется в пределах 25,3 – 30,7 %, что незначительно превышает аналогичную характеристику контрольного образца. Коэффициент размягчения гипсовой матрицы при введении 0,5 % металлургической пыли значительно увеличивается с 0,4 до 0,85. Таким образом, исследованная композиция на основе гипса, модифицированная комбинированной добавкой по свойствам приближается к водостойким материалам.

Литература

/1/ Korzhenko, A., Havel, M., Gaillard, P., Yakovlev, G.I., Pervuchin, G.N., Oreshkin, D.V.: Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent № 2 969 143, pub. 22.06.12.

/2/ Гордина А.Ф., Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Керене Я., Спудулис Э. Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью // Строительные материалы. – 2013, № 2. - С. 34 - 37.

/3/ Gordina, A.F., Tokarev, Y.V., Pervushin, G.N., Buryanov A.F.: Calsium sulfate-based compositions modified with superdiapersed additives. – In: 18. Internationale Baustofftagung, Weimar, 12-15 september 2012. Band 1. - S. 0733 - 0740.

/4/ Yakovlev, G.I., Maeva, I.S., Burjanov, A.F., Fisher, H.-B., Chasejev, D.R., Isrjadnov, O.V.: Modellierung der Struktur einer mit Kohlenstoffnanasystemen modifizierten Anhydritmatrix. - In.: 18. Internationale Baustofftagung, Weimar, 12-15 september 2012. Band 1. - S. 0970 - 0979.

/5/ Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Ангидритовые композиции, модифицированные ультрадисперсной добавкой на основе MgO // Строительные материалы, № 7, 2012. – С. 17 - 19.

/6/ Хазеев Д.Р., Гордина А.Ф., Маева И.С., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Влияние техногенных дисперсных отходов на структуру и свойства композитов на основе сульфата кальция // Строительные материалы, № 6, 2011. – С. 6 - 7.

/7/ Maeva, I.S., Jakovlev, G.I., Pervuschin, G.N., Fischer, H.-B., Korzhenko, A., Burjanov, A.F.: Einfluss von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoroeren auf die Struktur und Eigenschaften der Anhydritbindemittel. – In: Weimarer Gipstagung: Gips (nicht) nur im Bauwesen. Weimar, 2011. – S. 423 - 429.

/8/ Gaiducis, S., Zvironaite, Ja., Maciulaitis, R., Jakovlev, G.: Resistance of Phosphogypsum Cement Pozzolanic Compositions against the Influence of Water. – In: Materials Science (Medziagotyra), Vol. 17, (2011) 3. - P. 308-313.

/9/ Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 488 с.

Авторы:

Проф., д.т.н. Григорий Яковлев;
доцент, к.т.н. Ирина Полянских;
магистрант Анастасия Гордина;
доцент, к.т.н. Игорь Пудов
Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова
Студенческая, 7

426069, Ижевск, Россия

Проф., доктор Ядвига Керене
Вильнюсский технически университет имени Гедиминаса
Саулетекио, 11

LT-10223, Вильнюс, Литва

В.С. Лесовик, Н.В. Чернышева, М.Ю. Дребезгова

Нанодисперсное кремнеземсодержащее сырье для повышения эффективности быстротвердеющих композиционных гипсовых вяжущих

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Россия,308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

В настоящее время, особенно после вступления России в ВТО, на первый план выходят проблемы разработки и внедрения энергосберегающих технологий производства строительных материалов, что соответствует современным тенденциям развития «зеленых» технологий, с преимущественным использованием местных материалов, которые позволяют сохранить окружающую среду и обеспечить комфортные условия для жизни человека. В связи с этим требуется применение новых видов доступных природно-сбалансированных сырьевых ресурсов, с учетом их генезиса и устойчивости системы «человек – материал – среда обитания» [1-2]. Этим требованиям в полной мере отвечают композиционные материалы гидратационного твердения нового поколения, производство которых на сегодняшний день требует расширения диапазона их использования и обновления технологических решений на основе последних научных достижений.

Современные композиционные материалы без введения в них каких-либо добавок используются редко и представляют собой, как правило, композиции с комплексом минеральных и химических добавок из природного и техногенного сырья различного происхождения и механизма действия

Перспективным способом повышения эффективности, расширения масштабов и областей применения гипсовых материалов в строительстве является создание многокомпонентных систем модификацией вяжущего микро-, ультра- и нано- дисперсными наполнителями и сочетанием их с другими добавками, изучение физико-химических процессов, влияющих на их конечные свойства.

Многочисленными исследованиями доказана ресурсная ценность отходов и побочных продуктов промышленности. Их ежегодное количество в нашей стране составляет по разным оценкам от 2,4 до 3,4 млрд. тонн, а индустрия их утилизации, вторичной переработки и использования практически не развита.

В БГТУ им. В.Г. Шухова в результате проведенных исследований была установлена возможность использования новых видов сырьевых ресурсов – микро- дисперсных минеральных добавок из отходов горно-обогатительного производства (отходов ММС), а также нано- дисперсных минеральных добавок из гидротермальных источников вулканогенных областей, способствующих эффективному управлению процессами внутреннего структурообразования,

обеспечивая высокое качество быстротвердеющих композиционных гипсовых вяжущих и изделий на их основе.

В Центральном Федеральном Округе РФ добыча железистых кварцитов сопровождается выделением значительного количества отходов мокрой магнитной сепарации (отходов ММС) с образованием минеральных частиц, как в микро-, так и в нано- диапазонах крупности [3-5].

В процессе переработки руд на обогатительных фабриках измельчение идёт до микронных размеров. Исследования гранулометрического состава текущих отходов ММС на ОАО Комбинат КМАруда», проведенные с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTec», показали, что фракции менее 10 мкм составляют в них 26,6 %, менее 1,5 мкм- 5,5%, а нанофракции около 3%, на рентгенограммах видно уменьшение интенсивностей дифракционных пиков кварца по мере увеличения тонкости помола отходов, что подтверждает наличие изменений его кристаллической структуры [5].

Известно, что отходы ММС отличаются от традиционно применяемого песка полиминеральным составом, а также наличием кварца различных генетических типов [4]. Все породообразующие минералы отходов ММС имеют большое количество структурных дефектов, что позволяет ускорить и улучшить их взаимодействие с клинкерными минералами при формировании новообразований и приводит к созданию более плотного и прочного гипсоцементного камня [5].

Изучались свойства техногенных отходов обогащения при дополнительном их измельчении. Для этого текущие отходы ММС с удельной поверхностью 550 $м^2$/кг (определенной методом БЭТ на приборе и TriStar II 3020) были измельчены дисковой вибрационной мельницей RS200 до величины удельной поверхности 1900 $м^2$/кг. При этом содержание фракции менее 10 мкм возросло до 62 %, менее 1,5 мкм-до 9,3%, а нано- фракции до 5%. Значительное уменьшение интенсивности дифракционных пиков кварца (d=4,28; 3,34; 1,82 Å) и увеличение аморфизованного фона после измельчения отходов указывает на увеличение деструкции их кристаллической структуры что, возможно, связано с процессом аморфизации кварца в поверхностных слоях частиц отходов обогащения. Это, в свою очередь, открывает широкие возможности использования измельченных до нано- фракций техногенных отходов обогащения в качестве активных минеральных добавок для композиционных гипсовых вяжущих [6]. .

В наших исследованиях микро- дисперсные добавки получали помолом в шаровой мельнице – до удельной поверхности 600 $м^2$/кг, нано- размерные частицы - поэтапным помолом сначала в шаровой, а затем в планетарной мельнице (материал барабана и шаров – халцедон) - удельная поверхность около 2000 $м^2$/кг (средняя дисперсность частиц порядка 0,02 мкм) (рис 1).

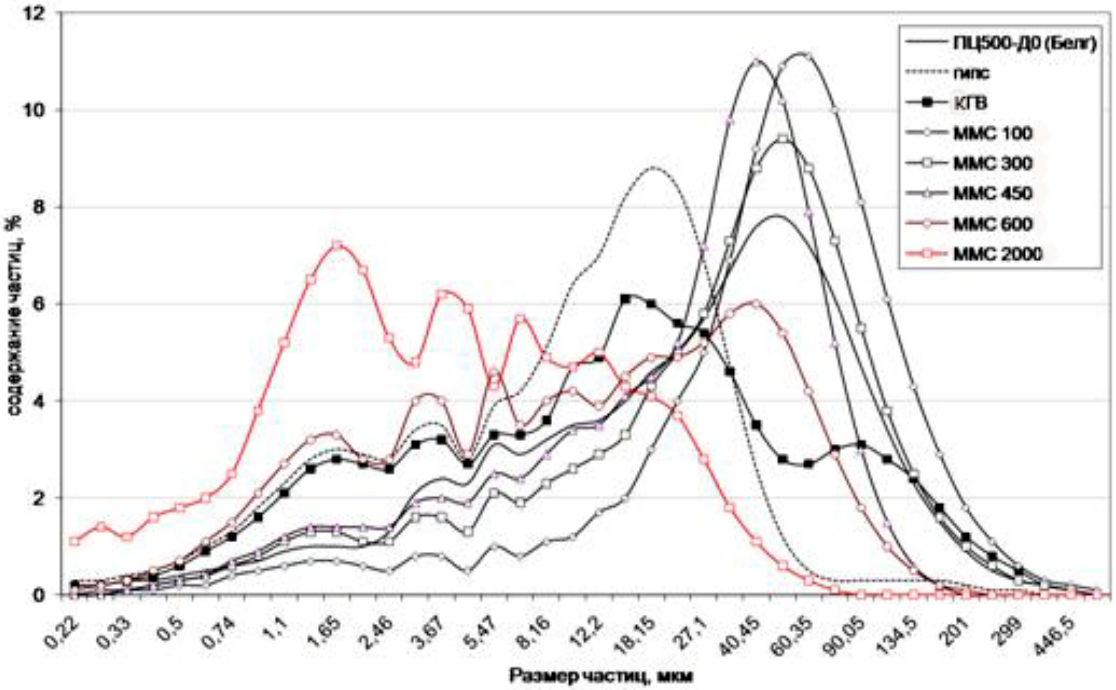


Рис.1. Анализ гранулометрии компонентов КГВ

Для исключения комкования и равномерного распределения нано- частиц в составе вяжущей матрицы, их помол осуществляли совместно с суперпластификатором С-3.

Введение нано- частиц в гипсосодержащие композиции в силу специфической морфологии новообразований приводит к существенному приросту прочности композитов и повышению их водостойкости (табл.1, рис.2)

Таблица 1

Влияние удельной поверхности отходов ММС на свойства КГВ (В/Вяж = 0,5)

Вид добавки	Уделн. поверх добав-ки $м^2/кг$	Подвижность, м	Сроки схватывания, с		Прочность на сжатие, МПа				Коэф разм $К_р$
			нач.	кон.	2 ч.	7 сут.	28 сут.	Сух	
Отходы ММС	300	0,190	570	750	5,1	12,15	15,2	21,5	0,72
	450	0,180	540	720	5,3	12,6	15,6	20,6	0,74
	600	0,175	540	720	5,5	12,75	16,8	22,0	0,78
	2000	0,160	540	720	5,8	14,56	20,3	24,3	0,78

а б

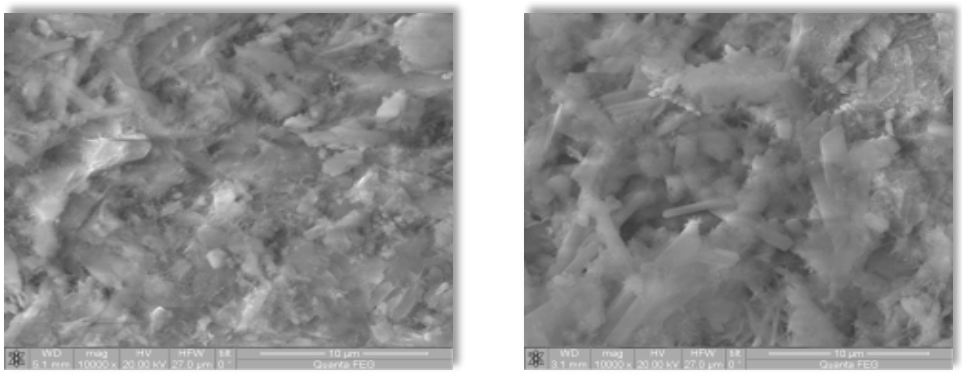


Рис. 2. Микроструктура образцов затвердевшего КГВ
а) с отходами ММС (уд.поверх. 600 м^2/кг);
б) с отходами ММС (уд поверх. 2000 м^2/кг)

В качестве активной минеральной добавки в составе КГВ также исследовали нано- модификатор, полученный путем выделения из гидротермальных растворов нано- частиц кремнезема. Исходной средой являлись природные гидротермальные растворы.

Известно [7], что при диспергировании резко возрастает активность вещества в твердом состоянии и скорость физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Скорость такого взаимодействия всегда пропорциональна величине поверхности. Чем тоньше структура вещества, тем быстрее оно растворяется или тем быстрее протекают твердо-фазовые реакции. Предлагается повышение эффективности композиционных гипсовых вяжущих веществ за счет нано- модификаторов, полученных двумя путями. Для исследований было приготовлено композиционное гипсовое вяжущее, смешиванием в шаровой мельнице гипсового вяжущего с тонкомолотым гидравлическим компонентом (цемент + кварцевый песок) при следующем соотношении компонентов, масс.%: гипс-70; цемент -15; кварцевый песок -15; удельной поверхностью 600 м^2/кг, в состав которого вводилась добавка нано- дисперсных частиц в количестве до 1 % от его массы.

В результате проведенного эксперимента установлено, что введение в гипсоцементную систему нано- модификатора, полученного путем выделения из гидротермальных растворов нано- частиц кремнезема, позволяет повысить активность вяжущего на 35 %, что можно объяснить улучшением структуры гипсоцементного камня.

Нано- дисперстные составляющие модификатора, способствующие более раннему связыванию $Ca(OH)_2$, выделяющемуся при гидратации C_3S, интенсифицируют процесс гидратации клинкерных минералов При этом синтезируется гидросиликат кальция второй генерации. Очень высокая удельная поверхность микрокремнезема способствует более эффективной и быстрой

реакции. Более крупные их частицы выступают в качестве центров кристаллизации, а также выполняют роль микронаполнителя и улучшают эксплуатационные характеристики композита.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение прочности гипсоцементного камня при введении нано- модификаторов обеспечивается за счет ускорения начальной стадии твердения, наличия дополнительных центров кристаллизации, образования дополнительных контактов между кристаллогидратами за счет связывания, выделяющегося в процессе гидратации $Ca(OH)_2$, обеспечения высокоплотной упаковки за счет полидисперсного состава добавки.

Литература

1. Лесовик В.С. Архитектурная геоника / Жилищное строительство. - №1. – 2013. – С. 9 – 12.
2. Lessowik W.S., Tschernyschewa N.W. Weimar, 2011. Composite gypsum binder using the technogenic raw material: 1.WEIMARER GIPS MEETING, Weimar Gypsum Conference. March 30-31, 2011. P .407– 416.
3. Лесовик Р.В., Гридчин А.М., Строкова В.В. Состояние и перспективы использования сырьевой базы КМА в стройиндустрии/ Строительные материалы, оборудование, технологии XX1 века. – №3. – 2004. – С.22– 24.
4. Лесовик Р.В. Комплексное использование хвостов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов / Горный журнал. – №1. – 2004. – С.76– 77.
5. Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г.. Процессы структу-рообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья. /Известия вузов. Строительство. – №4. – 2012. – С.3– 11.
6. Ермолович Е.А., Сергеев С.В., Ковалева М.Г., Даньшина Е.П./Техногенные минеральные нано-частицы в отходах обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов КМА/ Горный информационно-аналитический бюллетень// М.: №4. – 2009. – С. 404– 405.
7. Лесовик В.С., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю. Высокоэффективные композиционные вяжущие с использованием наномодификатора / Вестник Центрального регионального отделения Российской академиями архитектуры и строительных наук: сб. науч. Ст .// РААСН, ВГАСУ. – Воронеж: Изд-во Ворон. гос. арх.-строит. уни-та, 2010. – С. 90–94.

V.S. Lesovik, N.V. Chernysheva, M. Drebezgova

Nanodispersnymi siliceous raw materials to improve the efficiency of fast composite gypsum binders

Belgorod State Technological University
im. VG Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova, 46

At the moment , especially after Russia's WTO accession , to the fore the problem of development and implementation of energy-saving technologies of building materials , which corresponds to modern trends in "green" technology , using new types of available natural and balanced raw materials , according to their genesis and stability of the system "man - material - environment" . Numerous studies have shown the resource value of waste and by-products industry. Their annual quantity in our country is variously estimated from 2.4 to 3.4 billion tons, and recycling industry , recycling and use of virtually undeveloped.

In BSTU. VG Shukhov as a result of the investigations have established the possibility of using new types of raw materials - micro-dispersed mineral additives from waste ore dressing production (waste WMS) and nano-dispersed mineral admixtures from hydrothermal vents volcanic areas, contributing to the effective management of internal processes of structure formation, providing high quality fast setting composite gypsum binders and products based on them.

Research granulometry current waste MMC JSC KMAruda " conducted by a laser diffraction particle size analyzer « Analysette 22 NanoTec », showed that the fraction less than 10 microns in them constitute 26.6% , less than 1.5 microns , 5.5 % and about 3 % nanofraction . The properties of technogenic waste their enrichment with additional grinding . For this current waste WMS with a surface area of 550 m2/kg (determined by the BET method on the device and TriStar II 3020) were ground vibrating cup mill RS200 to the specific surface area 1900 m2/kg . The content of less than 10 micron fraction has increased to 62 % less than 1.5 microns , and 9.3 %, and a nano - fraction to 5 %. A significant decrease in the intensity of diffraction peaks of quartz (d = 4,28; 3,34; 1,82 A) and increased background amorphized after grinding waste indicates an increase in the degradation of their crystal structure that may be due to the process of amorphization of quartz particles in the surface layers of waste enrichment.

In our studies, the micro-dispersible additives prepared by milling in a ball mill - specific surface to 600 m2/kg, nano-sized particles - phased first ball-milling, and then in a planetary mill (ball material of the drum and - chalcedony) - specific surface area of about 2000 m2/kg (average particle size distribution of the order of 0.02 microns).

Introduction of nano-particles in the gypsum-containing composition in the specific morphology of tumors effect leads to a substantial increase in the strength of the composites and to increase their water resistance (Table 1).

Table 1

The influence of the specific surface properties of waste *WMS* CGC (W/C = 0.5)

View supplements	Specific surface supplements m2/kg	Mobility, m	Dates gripes, s		Compressive strength, MPa				Softening coefficient, C_s
			Start	Finish	2 hours	7 days	28 days	dry	
Waste MMC	300	0,190	570	750	5,1	12,15	15,2	21,5	0,72
	450	0,180	540	720	5,3	12,6	15,6	20,6	0,74
	600	0,175	540	720	5,5	12,75	16,8	22,0	0,78
	2000	0,160	540	720	5,8	14,56	20,3	24,3	0,78

As the mineral supplements comprising CGC also examined nano - modifier obtained by isolation from hydrothermal solutions of nano - particles of silica. Original environment is natural hydrothermal solutions . Was cooked composite gypsum binder (CGC) , mixing in a ball mill with a fine ground gypsum binder hydraulic component (cement + silica sand) in the following ratio , wt. % Gypsum - 70, -15 cement , quartz sand -15 ; specific surface area of 600 m2/kg , in which the additive composition of the nano - particles dispersed in an amount of up to 1% by weight of the CGC.

As a result of the experiment revealed that the introduction of a system of nano-gypsum cement modifier obtained by isolation from hydrothermal solutions of nano-particles of silica binder improves activity by 35%. Nano- modifier disperstnye components contributing to an earlier binding of $Ca(OH)_2$ produced by hydration C_3S , intensify the process of hydration of clinker minerals This synthesized hydrous calcium second generation . Very high specific surface area of silica fume promotes more effective and fast response . Larger particles thereof act as crystallization centers , and also perform the role microfiller and improve performance of the composite.

J. Neubauer, R. Baumann, Y. Görlach-Doht, A. Hild, A. Püttmann

Der Einfluß der Auflösezeit von Celluloseethern in wäßriger Lösung auf die Klumpenbildung in Gipsmaschinenputzen

Kürzlich publizierte Arbeiten /1,2/ behandeln die Entstehung störender Klumpen beim Anmischen gipsgebundener Trockenmörtel mit Wasser in Gegenwart wasserlöslicher Celluloseether. Die Autoren führen die Entstehung von Klumpen auf eine unzureichende Benetzung der Gipspartikel zurück. Als deren Ursache wird eine zu schnelle Verdickung der wäßrigen Phase angeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass eine gute Benetzung des Bindemittels mit deutlich verminderter Klumpenbildung erreicht wird, wenn man das Einsetzen der Verdickung infolge sich auflösenden Celluloseethers hinauszögert. Zur Beschreibung von Cellulosethern, die eine vorteilhafte Lösungs-kinetik haben, wurden Partikelmorphologie oder Teilchengrößenverteilung heran-gezogen. Bislang war eine direkte Messung der Pulverlösezeiten von Celluloseethern in Wasser nicht geeignet, deren Einfluß auf die Bildung von Klumpen in Gipstrocken-mörteln zu beurteilen.

In dieser Arbeit wird eine Meßmethode zur Lösezeitbestimmung von Celluloseethern vorgestellt, die eine Aussage zu deren Einfluß auf die Klumpenbildung in Gipsmaschinenputzen erlaubt. Die neue Meßmethode kann als eine Basis zur Entwicklung optimierter Celluloseether für den Einsatz in Gipsputzen genutzt werden.

Beeinflussung des Löseverhaltens von Celluloseethern in wäßriger Lösung

Wasserlösliche Celluloseether werden in gipsgebundenen Trockenmörteln als Additive zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens eingesetzt, um die Aushärtung und Festigkeitsentwicklung zu gewährleisten. Darüber hinaus können mit Celluloseethern die Verarbeitungseigenschaften eines Putzmörtels gesteuert werden, weil sie die Mörtelrheologie beeinflussen /3/. In Abbildung 1 ist ein Cellulosether schematisch dargestellt.

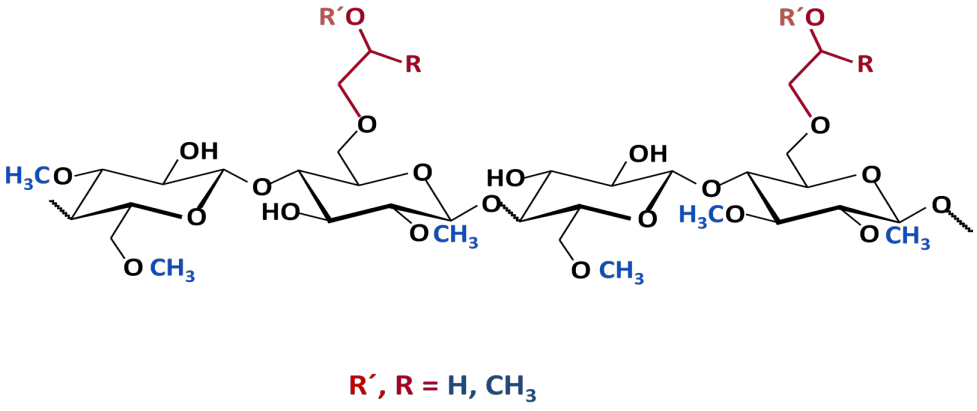


Abb. 1 Celluloseether

Als Additive eingesetzte wasserlöslichen Celluloseether werden aus dem natürlichen Polysaccharid Cellulose durch chemische Reaktionen hergestellt. Hier hat die Wahl der Reaktanden großen Einfluß auf die Produkteigenschaften /4/. Für die hier näher betrachtete Pulverlösezeit (Englisch: Powder Dissolution Time, PDT) gibt es mehrere Parameter, die im Folgenden diskutiert werden.

Die Veretherungsreagenzien und gegebenenfalls weitere Reaktionspartner beeinflussen die Wasserlöslichkeit eines Celluloseethers, indirekt auch die Lösegeschwindigkeit. Sie haben einen Einfluß auf die Löslichkeit bei Veränderung der Temperatur, bei hohen Temperaturen werden einige Celluloseether-Typen wasserunlöslich. Celluloseether zeigen nach reversibler Vernetzung einen pH-Wert abhängigen Verlauf ihrer Lösekurve.

Neben den die Löslichkeit beeinflussenden Parametern, die auf die chemische Veränderung der Cellulose zurückzuführen sind, gibt es eine Abhängigkeit zwischen der Lösegeschwindigkeit und der spezifischen Teilchenoberfläche. Diese hängt von der Teilchengrößenverteilung und Teilchenform eines Celluloseethers ab.

Die Vielzahl möglicher Einflußgrößen erschwert die Übertragung des Auflöseverhaltens in wäßriger Lösung auf den Löseverlauf von Celluloseethern in Gipsmaschinenputzen.

Der Einfluß von Celluloseethern auf Klumpenbildung im Gipsmaschinenputz

Celluloseether haben einen Einfluß auf die Bildung nichtbenetzter Gipsagglomerate bei maschineller Anmischung und nachfolgender Verarbeitung von Gipsmaschinenputz Trockenmörteln. Die nicht- oder unvollständig benetzten Gipsagglomerate werden als Klumpen oder Knötchen bezeichnet, und sie entstehen in Folge einer zu schnellen Verdickung des Anmachwassers beim Mischen des Trockenmörtels und des Wassers.

Der zeitliche Verlauf der Verdickung des Wassers wird von Celluloseethern beeinflußt: Bei zu schneller Verdickung gelingt es nicht in allen Fällen, die Gipspartikel ausreichend zu benetzen. Ein zu langsamer Verdickungsaufbau hingegen verhindert die vollständige Auflösung des Celluloseethers in der kurzen Zeit, in der sich der Trockenmörtel und das Wasser in der Mischkammer der Putzmaschine befinden.

Die besten Ergebnisse werden mit Celluloseethern erhalten, die eine Benetzung des Gipses dadurch fördern, dass zu Beginn der nur einige Sekunden dauernden Mischzeit deren Auflösung verzögert ist und damit die Verdickung des Anmachwassers gering bleibt. Erst zum Ende der Mischzeit löst sich der Celluloseether vollständig auf. Auf diese Weise bleibt das Wasser möglichst lange gut fließfähig.

Obwohl es den Einfluß der Pulverlösezeit eines Celluloseethers auf die Tendenz zur Klumpenbildung in Gipsmaschinenputzen gibt, werden Celluloseether nur indirekt über die ihre Partikeloberfläche beschreibenden Parameter wie Korngrößenverteilung oder Partikelmorphologie charakterisiert. Ein direkter Vergleich des Löseverhaltens eines

Celluloseetherpulvers in wäßriger Lösung mit seinem Einfluß auf die Bildung von Klumpen im Gipsmaschinenputz liegt nicht vor.

Pulverlösezeit – Bewertung von Celluloseethern als Additiv in Gipsmaschinenputz

In Abbildung 2 sind beispielhaft die Pulverlösezeiten (Englisch: PDT) für drei unterschiedliche Celluloseether aufgetragen. Dazu wird das an einem Rührer gemessene Drehmoment gegen die Zeit nach Zugabe des Celluloseetherpulvers in das Wasser aufgetragen. Beim vorliegenden pH 7,3 hat den schnellsten Drehmomentanstieg ein unvernetztes, feines Pulver. Nach ungefähr 260 Sekunden ist das Maximum des Drehmoments erreicht, weil alle Partikel in Lösung gegangen sind. Das Drehmoment bleibt daher konstant.

Die Lösekurve des Halbgranulates hat eine deutlich längere Auflösedauer, das höchste Drehmoments wird erst nach 580 Sekunden erreicht. Einen gänzlich anderen Verlauf hat bei neutralem pH-Wert von 7,3 der durch reversible Vernetzung lösungsverzögert eingestellte Celluloseether: Die Auflösung setzt in diesem Fall erst nach 280 bis 300 Sekunden ein, wenn die verzögernde, pH-abhängige Vernetzung nicht mehr wirksam ist.

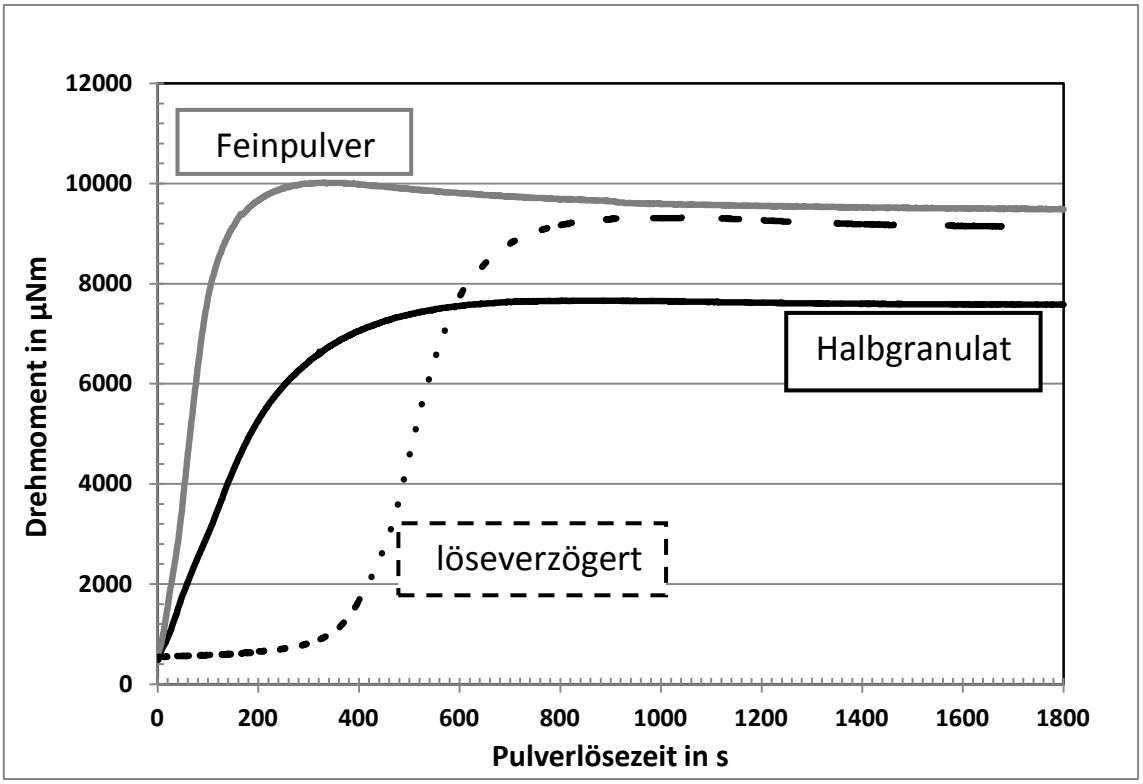


Abb. 2 Pulverlösezeit (PDT) für drei verschiedene Celluloseether bei pH 7,3

Das Diagramm zeigt, dass sich die typischen Pulverlösezeiten und die Mischzeiten in der Putzmaschine sehr deutlich unterscheiden. Die Lösezeit für Celluloseether in Was-

ser liegt im Bereich von Minuten, dagegen erfolgt die Auflösung in der Mischzone der Putzmaschine innerhalb einiger Sekunden. Eine unmittelbare Übertragung der im Labor gemessenen Pulverlösezeiten auf einen Spitzversuch scheidet daher aus.

Vielmehr mussten durch Anpassung der Meßbedingungen und die Auswahl geeigneter Parameter der Pulverlösekurven die im Labor für Celluloseether erhaltenen Lösezeiten mit in Anwendungsversuchsreihen gefundenen Ergebnissen für die Entstehung von Klumpen korreliert werden.

Für die Messungen der Lösekurven erweist sich die Einstellung eines pH-Wertes, der der eines Gipsmaschinenputzes entspricht als besonders günstig. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das Löseverhalten von Celluloseethern vom pH-Wert beeinflußt wird, weil sich Überstrukturen in unterschiedlichem Umfang ausbilden. Die Temperatur der Lösezeitmessungen orientiert sich an den Verarbeitungsverhältnissen in der Praxis. Wegen der starken Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur wurde diese konstant gehalten. Die Gegenwart von Calciumionen bei der Ermittlung der Pulverlösekurve verbesserte zusätzlich die Übereinstimmung von Labordaten und Praxisergebnissen. Letzteres könnte auf einen Matrix-Effekt in Verbindung mit dem Calciumionen-reichen Gipsputz zurückführen sein.

Auch der eigentliche Meßvorgang für Pulverlösezeiten wurde betrachtet, da sich feines Celluloseetherpulver in der Regel nicht klumpenfrei in Wasser einbringen läßt. Die Löseverzögerung durch reversible Vernetzung zeigt beim hohen pH-Wert der wäßrigen Lösung keine Wirkung. Daher wurden die Celluloseether vor der Aufgabe in Wasser durch die Vermengung mit Alkohol „passiviert“ und die Bestimmung der Lösezeit in 1%-iger Lösung bei hoher Drehzahl mit einem Paddelrührer durchgeführt.

Die Auswertung der auf das maximale Drehmoment normierten Pulverlösezeitkurven erfolgte über den Zeitpunkt, an dem 50% des Drehmomentes erreicht wurde. Diese Zeit wurde als PDT50t (Englisch Powder Dissolution Time at 50% torque) bezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt hat die Lösekurve einen weitgehend linearen Verlauf, welcher die Auswertegenauigkeit verbessert und eine sehr gute Differenzierung der betrachteten Celluloseethern erlaubt. Darüber hinaus läßt sich aus Viskositätsmessungen bei unterschiedlichen Konzentrationen abschätzen, dass bei der Hälfte der Endviskosität zwischen 70% und 80% der eingewogenen Menge an Celluloseethers aufgelöst sind. Dies gewährleistet, dass Meßergebnisse für die Auflösung mit der weit überwiegenden Zahl der Partikel der untersuchten Probe erhalten wurden und verallgemeinert werden können.

Korrelation von Pulverlösezeit mit Praxisversuchen im Gipsmaschinenputz

Die im Labor gefundenen Pulverlösezeiten bei 50% Drehmoment wurden in mehreren Anwendungsversuchen auf ihre Übereinstimmung mit der Praxis hin untersucht. Dafür

wurden die Celluloseether als Additive in handelsüblichen Gipsmaschinenputzen unter vergleichbaren Bedingungen eingesetzt. Die Verarbeitung wurde mit kommerziellen Putzmaschinen unter Praxisbedingungen durchgeführt und die Klumpenbildung von erfahrenen Verarbeitern bewertet. In Abbildung 4 sind die Ergebnisse eines Versuches dargestellt.

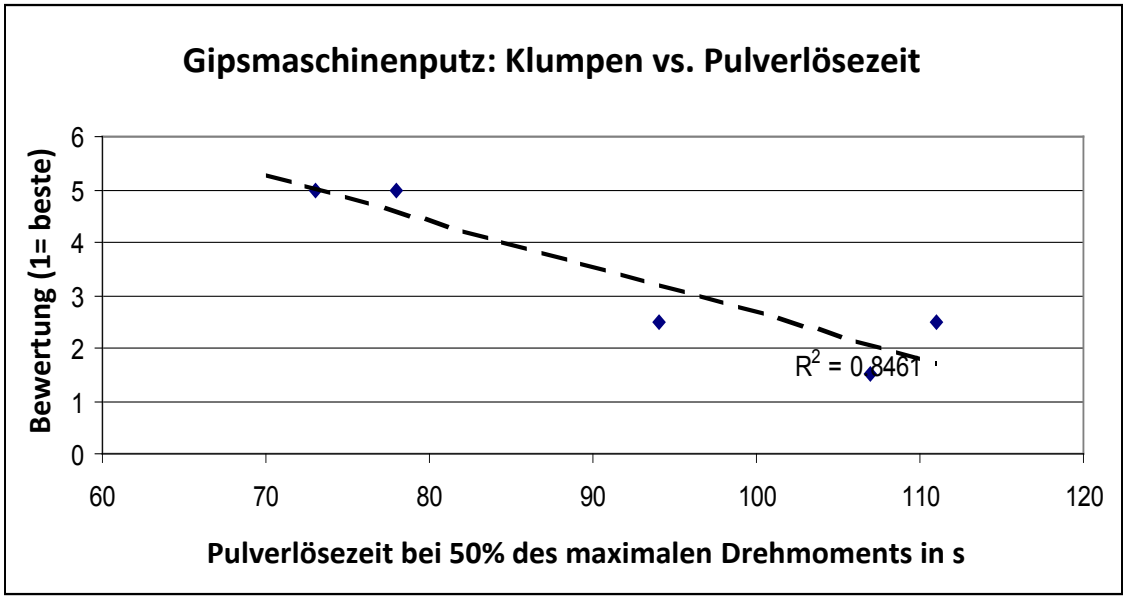


Abb. 4 Korrelation von Pulverlösezeit und Klumpenbildung in Gipsmaschinenputz

Es zeigt sich, dass die besten Bewertungen für Celluloseether erhalten wurden, deren Pulverlösezeit bei 50% Drehmoment zwischen 95 und 115 Sekunden liegt. Kürzere Pulverlösezeiten bei Celluloseethern erschweren die komplette Benetzung des Bindemittels und resultieren in einer schlechteren Bewertung der Klumpenlast. Für die Pulverlösezeitenspanne der hier betrachteten Celluloseetherauswahl zeigte sich, daß die Bewertung umso schlechter ausfällt, je schneller ein Celluloseether unter den Laborversuchsbedingungen in Lösung geht. Bei anderen Praxisversuchsreihen wurde gefunden, dass Celluloseether mit Pulverlösezeiten PDT50t größer 130 Sekunden sich oft nicht mehr vollständig innerhalb der Mischzeit der Putzmaschine auflösen. Daraus resultierte ein unerwünschtes Nachdicken des applizierten Frischmörtels.

Vergleiche ausgewählter Produktkenndaten der in einem weiteren Gipsmaschinenputz Praxisversuch eingesetzten Cellulosether lassen erkennen, dass mit der Pulverlösezeit PDT50t auch chemisch oder physikalisch unterschiedliche Celluloseether in Hinblick auf eine Tendenz zur Entstehung von Klumpen eingeordnet werden können. Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wieder wird für den Celluloseether mit der längsten Pulverlösezeit von 122 Sekunden die beste Bewertung erhalten. Ebenfalls relativ gute Noten erhalten die Celluloseether

mit Pulverlösezeiten PDT50t zwischen rund 100 und 115 Sekunden. Am schlechtesten schneidet HEMC4 mit einer PDT50t von nur 62 Sekunden ab.

Untersuchte Celluloseether	Substitutions-höhe des Cellulosethers	Cellulosether Feinstanteil	Pulverlösezeit PDT50t	Klumpenbe-notung nach Schulnoten
HEMC1	Niedrig	Mittlerer	122 sek.	2 (beste)
HEMC2	Niedrig	Mittlerer	103 sek.	3
HEMC3	Hoch	Höherer	106 sek.	3
HPMC1	Hoch	Höherer	116 sek.	3
HEMC4	Niedrig	Höherer	62 sek.	5 (schlechteste)

HEMC = Hydroxyethylmethylcellulose; HPMC = Hydroxypropylmethylcellulose

Tab. 1 Kenndaten, Pulverlösezeit und Praxisbewertung von Celluloseethern

Dagegen läßt sich über den Einfluß der Teilchengröße, welche als Siebdurchgang durch 63µm beschrieben wird, keine eindeutige Aussage bezüglich der Tendenz zur Klumpenbildung machen. Sowohl Celluloseether mit höherem als auch solche mit mittlerem Feinstanteil wurden gut bzw. befriedigend bewertet.

Ebensowenig kann anhand der chemischen Natur eines eingesetzten Celluloseethers eine sichere Einordnung hinsichtlich der Klumpenbildung erfolgen. Die als hydrophiler einzuschätzende Hydroxylethylmethylcellulose mit einem mittleren Substitutionsgrad (HEMC1, MHEC2, MHEC4) schneidet generell nicht schlechter ab als die am wenigsten hydrophile Methylhydroxypropylcellulose (MHPC1) mit dem hohem Substitutionsgrad. Hieraus folgt, dass sich eine mit den Resultaten der Praxisversuche übereinstimmende Bewertung der Klumpen weder von der Teilchengröße noch ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des eingesetzten Cellulosethers ableiten läßt.

Celluloseether mit optimierter Pulverlösezeit

In Abbildung 5 sind die normierten Lösekurven für Cellulosether mit einer PDT50t von 62 Sekunden bzw. von 122 Sekunden aufgetragen. Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt, hat der Celluloseether mit der langen Pulverlösezeit im Praxisversuch mit der Putzmaschine eine deutlich bessere Note hinsichtlich seiner Tendenz zur Bildung von Klumpen im Frischmörtel erhalten.

Aus der Graphik ergibt sich, dass der Zeitpunkt, an dem alle Celluloseetherpartikel aufgelöst sind, d.h. das Drehmoment konstant bleibt, für den schnell lösenden Celluloseether (PDT50t = 62s) früher erreicht wird als für den mit der längeren PDT50t, weil bei diesem die Steigung der normierten Lösekurve flacher ist. Insbesondere für das

70 bis 100% Intervall der normierten Lösekurve hat die geringer werdende Steigung eine verlangsamte Auflösung zur Folge.

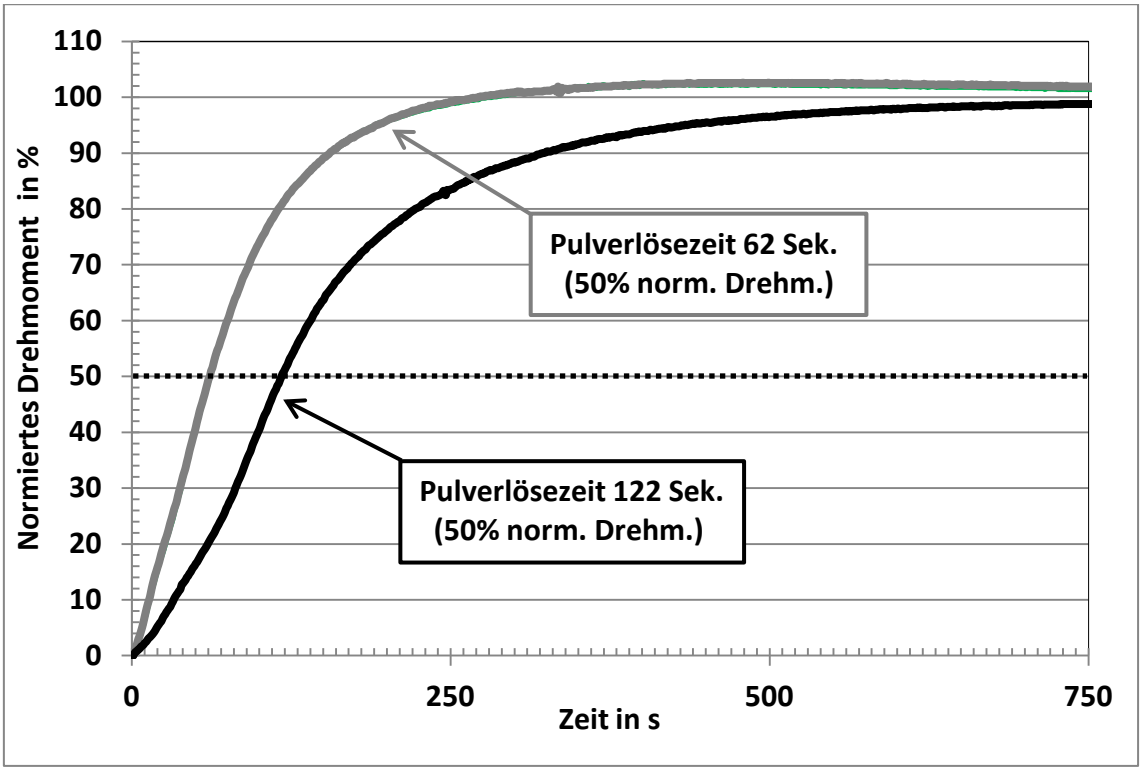


Abb. 5 Normierte Pulverlösekurven für Celluloseether mit kurzer, bzw. langer PDT50t

Die zum Ende der Lösezeit sich verlangsamende Auflösung kann in der Praxis bei kurzen Mischzeiten oder ineffizienter Durchmischung in der Gipsputzmaschine zu einer unvollständigen Auflösung des Celluloseethers führen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken sollten in Gipsmaschinenputzen Celluloseether eingesetzt werden, deren Pulverlösekurven, trotz einer langen PDT50t von 100 bis 125 Sekunden möglichst schnell das maximale Drehmoment erreichen.

Ausblick und Zusammenfassung

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die für Celluloseether ermittelte Pulverlösezeit bei 50% des maximalen Drehmoments (PDT50t) sehr gut mit der Tendenz zur Bildung von Klumpen in Gipsmaschinenputzen übereinstimmt, wenn diese Cellulosether als Additive eingesetzt werden, welche die Benetzung der Bindemittelpartikel beeinflussen. Anhand der vorliegenden Ergebnissen wird abgeleitet, dass Celluloseether mit einer PDT50t von 100 bis 125 Sekunden die geringste Zahl störender Klumpen (Knötchen) nach dem Anmischen in der Putzmaschine haben. Bei noch längerer Pulverlösezeit ist nicht mehr sichergestellt, dass der Celluloseether in der Mischzone der Putzmaschine vollständig gelöst wird. Dieses kann zu einem unerwünschten, die weitere Verarbeitung des Gipsputzes störenden Nachdicken des Frischmörtels führen.

Bei entsprechender Wahl der Versuchsrahmenbedingungen für die Bestimmung der Pulverlösezeiten, wie dem pH-Wert, der Anwesenheit von Calciumionen und der Rührgeschwindigkeit ist die ermittelte Korrelation von Pulverlösezeit und Klumpenbildung unabhängig von sowohl der Substitutionshöhe, der Teilchengrößenverteilung als auch der Chemie des Celluloseethers (d.h. HEMC oder HPMC) und demzufolge auf das Gros der technisch eingesetzten Produkte anwendbar.

In weiteren Arbeiten sollte untersucht werden, ob eine ggf. angepaßte Ermittlung der Pulverlösezeit auch mit der Entstehung von Klumpen in anderen gipsgebundenen Trockenmörteln wie beispielsweise Spachtelmassen korreliert werden kann.

Literatur

/1/ Neubauer, J.: Development of new HEMC cellulose ethers for reduction of lump formation in gypsum spray plaster. – In: Zement-Kalk-Gips – Drymix mortar and construction chemistry Special (2013) – S. 59 – 63

/2/ Choi, N.: Minimizing the lump formation of gypsum plaster with cellulose ether. – In: Zement-Kalk-Gips – Drymix mortar and construction chemistry Special (2013) – S. 19 – 23

/3/ Bayer, R.; Lutz, H.: Dry Mortars. – In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Ed. – (2011) – S. 1 – 41

/4/ Thielking, H.; Schmidt, M.: Cellulose Ethers. – In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Ed. – (2006) – S. 1 – 18

Verfasser

Dr. Jörg Neubauer
Dow Construction Chemicals
August-Wolff-Str. 13

D – 29699 Bomlitz

Dr. Robert Baumann
Dow Construction Chemicals
Bachtobelstr. 3

CH – 8810 Horgen

Dr. Yvonne Görlach-Doht
Dr. Alexandra Hild
Dr. Anja Püttmann
Dow Pharma & Food Solutions
August-Wolff-Str. 13

D – 29699 Bomlitz

A. Hecker, N. Klemm, R. Röder, E. Linß, W. Erfurt

Charakterisierung von Stuckgipsen, Beurteilung der Oberflächengüte von Gipsmaschinenputzen

Einleitung

Gipsbaustoffe wie Gipskartonplatten und Gipsputze werden weltweit für den Innenausbau verwendet. In Europa nimmt der einlagige Gipsmaschinenputz eine wichtige Position für die Innenbeschichtung der Wandbaustoffe ein. Die Maschinenverarbeitung ist ein fester Bestandteil einer effektiven Verarbeitung und Herstellung von Wand- und Deckenflächen mit einer hohen Oberflächengüte. Einlagige Gipsmaschinenputze **(GMP)** werden nach gewünschter Putzdicke in mehreren Arbeitsgängen, unter Verwendung von Putzmaschinen an die Wand gespritzt. Eine qualitativ gleichbleibende Mischqualität bei schwankenden Gipsputzqualitäten kann bis jetzt nur eingeschränkt gewährleistet werden. Die Folgekosten sind erheblich, die Verringerung der Arbeitsproduktivität bei der Erstellung der Finish-Oberflächengüte führt zu einem spürbaren Mehraufwand. Das vorliegende Forschungsvorhaben entstand als Lösungskonzept für die Nachfrage an neuer Mischtechnik für die Verarbeitung von Trockenmörteln, insbesondere Gipsmaschinenputzen. Ziel war es, eine Methode zu entwickeln, die Oberflächengüte nach einem einmaligen Aufziehen des GMP qualitativ und quantitativ zu bewerten. Eine Modellnassmischzone (Module einer Feinputzmaschine mit geringer Förderleistung) wurde zum Anmischen des GMP verwendet. Eine GMP-Modellrezeptur fokussierte den Blickwinkel auf die Beeinflussung der Calciumsulfat- Bindemittel.

Materialeigenschaften

Verschiedene Calciumsulfat-Bindemittel, ß-Halbhydrat (Stuckgips, Niederbrandgips) und ein Anydrit (Estrichgips, Hochbrandgips) wurden als Bindemittel für GMP charakterisiert. Eine qualitative und quantitative Analyse der Eigenschaften der Calciumsulfat **(CS)**-Bindemittel (BET-Oberfläche, Partikelreduzierung, Mineralphasen-anteile u.a.) wurde vorgenommen. Von den ausgewählten CS-Bindemitteln, hergestellt mit unterschiedlichen Brennverfahren (Proben CS 1 bis CS 4), sind Feinheit, Einstreu-menge in Wasser und die Abbindezeiten in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Estrichgips CS 4 als das gröbste Material von allen untersuchten Calciumsulfaten hat auch die höchste Einstreumenge von 179 g. CS 1 und CS 2 sind in der Feinheit und der Einstreumenge sehr ähnlich. CS 3 hat von den drei Niederbrandgipsen (CS 1, CS 2 und CS 3) die höchste Einstreumenge von 147 g. Die Abbinde- oder Versteifungszeiten von CS 1, CS 2 und CS 3 sind länger im Vergleich zu CS 4.

Tabelle 1: Calciumsulfatbindemittel (CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4) aus unterschiedlichen Brennverfahren, Feinheit, Einstreumenge und Abbindezeiten

	Brennverfahren		Drehofen	Drehofen	Kochergips	Rostband
Kennwert	**Methode**	**Einheit**	**CS 1**	**CS 2**	**CS 3**	**CS 4**
Durchgang 63µm	Luftstrahlsieb	%	52,3	55,8	70,1	48,5
Durchgang 200 µm	Luftstrahlsieb	%	71,1	71,5	86,2	65,3
Medianwert	Lasergranulometer	µm	15,2	15,9	15,0	17,7
Einstreumenge	DIN EN 13279-2	g	127	134	147	179
errechneter W/G-Wert			0,79	0,75	0,68	0,56
Versteifungsbeginn	DIN EN 13279-2	min	13	8	10	2
Versteifungsende	DIN EN 13279-2	min	23	18	24	11

Die Bestimmung der Wassermenge in den Calciumsulfaten, freie Feuchte und chemisch gebundenes Kristallwasser erfolgte bei 40 °C und 350 °C (Tabelle 2). Die Niederbrandgipse CS 1, CS 2 und CS 3 haben eine sehr geringe Feuchte von 0,1 % und ein Kristallwasser von 4,9 % bis 5,4 %. CS 4 hat auf Grund der höheren Brenntemperaturen nur wenig chemisch gebundenes Kristallwasser von 0,4% und dies in erster Linie durch Umwandlung von Anhydrit III (AIII) in Halbhydrat bei geschlossener Verpackung. CS 4 hat einen schwer löslichen Anydrit II (AII,s)- Anteil von 27 % (Tabelle 2). Die Niederbrandgipse CS 1, CS 2 und CS 3 haben im Vergleich hohe HH-Anteile von 60-70 %. Den höchsten AIII- Gehalt hat CS 1 mit 15 %. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wandelt sich Anhydrit III spontan ohne signifikanten Gitterumbau zu Halbhydrat um [Ballirano]. Trotz sorgfältig geschlossener Probenlagerung kann es zu einer Umwandlung von AIII zu HH kommen, sodass bei allen CS Proben nach der Herstellung vermutlich höhere AIII-Gehalte enthalten waren. CS 4 hat die höchste BET-Oberfläche von 10,5 m²/g. Auf Grund der höheren Brenntemperatur und der geringsten Feinheit im Vergleich zu CS 1, CS 2, CS 3 war das nicht zu erwarten. Die höhere BET-Oberfläche hat sich in einer zweiten Probenserie CS 4 bestätigt. Die größten Unterschiede bei den BET-Oberflächen der Niederbrandgipse wurden bei CS 2 mit 9,7 m²/g und CS 3 mit 7,4 m²/g festgestellt. Der geringe AIII- und HH- Anteil bei CS 4 ist ursächlich für eine geringe Hydratationswärmeentwicklung, dargestellt als maximale Wärmerate und Gesamthydratationswärme in Tabelle 2. CS 4 hat nur eine halb so hohe max. Wärmerate (44 J/g) und Gesamthydratationswärme (54 J/g) wie die Proben CS 1, CS 2 und CS 3.

Tabelle 2: Calciumsulfatbindemittel (CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4), Bestimmung der freien Feuchte, des chemisch gebundenen Kristallwassers, Phasenanalyse, BET-Oberfläche und Hydratationswärme

Kennwert	**Methode**	**Einheit**	**CS 1**	**CS 2**	**CS 3**	**CS 4**
Feuchte [40°C]	Trockenschrank	%	0,1	0,1	0,1	0,0
Kristallwasser [350°C,4h]	Muffelofen	%	4,9	5,2	5,4	0,4
HH	grav. Phasenanalyse	%	62	71	72	10
AIII	grav. Phasenanalyse	%	15	5	5	13
Bassanit rechn. (AIII+HH)		*%*	*77*	*77*	*77*	*23*
AII,s	grav. Phasenanalyse	%	1	1	1	27
BET	ISO 9277	m²/g	8,58	9,74	7,43	10,48
max. Wärmerate	DCA	J/g	155	167	165	44
Gesamthydratationswärme	DCA	J/g	106	108	105	54

Der quantitative Phasenbestand wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und anschließender Rietveld-Auswertung bestimmt. Vergleicht man den Bassanitanteil rechnerisch (AIII + HH) in Tabelle 2 mit dem in der XRD-Analyse bestimmten Bassanit (Tabelle 3) zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei CS 1, CS 2 und CS 3. CS 4 hat einen Bassanitanteil (XRD) von 10%, gravimetrisch bestimmt von 23 %. Die Bestimmung des röntgenamorphen Anteils erfolgte mit einem internen Standard, auffällig ist der höhere Anteil bei CS 4. Tonige Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 3: Calciumsulfatbindemittel (CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4), XRD Analyse, Bestimmung des Mineralphasenbestandes

Kennwert	**Methode**	**Einheit**	**CS 1**	**CS 2**	**CS 3**	**CS 4**
röntgenamorph	XRD	%	12	10	9	21
Magnesit		%	5,5	6,3	4,9	4,7
Dolomit		%	1	1,4	2	0,4
Calcit		%	1,3	1,6	3,4	1,4
Quarz		%	0,5	0,9	0,8	0,5
Anhydrit		%	5,5	4	3	61,6
Bassanit		%	74,2	75,8	76,9	10,4

Ein weiterer wichtiger Kennwert für die Beurteilung der Benetzung der Calciumsulfate (CS) mit Wasser ist die Reduzierung der Partikelgröße **(PR)**, der Kornzerfall im Wasser, für den auch der Begriff hygro- mechanische Instabilität von Stuckgips geprägt wurde [Hummel, Abdussaljamov]. In verschiedenen Veröffentlichungen wird der Kornzerfall bei Zugabe von Wasser als Zerfall von CS-Halbhydratpartikeln beschrieben. Als Messmethoden dienten Oberflächenmessungen mit BET, Blaine oder die Änderung der Partikelverteilung mit Laserbeugung [Abdussaljamov, Weiler, Nowak]. Bei der Herstellung (thermische Entwässerung) entstehen Oberflächen- und Strukturdeffekte (Risse, Krater) die wesentlich den Grad des Kornzerfalles beeinflussen. Bei den eigenen Messungen mittels Laserbeugungsanalyse wurde die Probe in Wasser dispergiert und nach 1 min der Dispergierprozess der Probe jeweils mit Isopropanol abgestoppt. Um eine einfache grafische Darstellung dieses Prozesses zu bekommen, wurde die Anreicherung/Reduzierung der Partikelmenge als Differenz der Verteilungsdichtefunktionen von CS-Pulver und Bindemittelleim dargestellt (Abbildung 1).
Die Proben CS 1, CS 2 und CS 3 haben das Maximum der PR bei 100-200 µm. Auffallend ist bei CS 1 der breitere Verlauf der Partikelreduzierung, verbunden mit einer stärkeren Partikelanreicherung **(PA)** im Feinstbereich. Bekannt ist von CS 1 die selektive Auswahl von weicheren CS-Rohgesteins (Dihydrat) im Tagebau. Diese „weichen" Rohsteinvorkommen führen zu einer erhöhten PR und Anreicherung im Feinstkornbereich bei der Dispergierung in Wasser. Probe CS 4 hat eine sehr geringe PR bei einem Maximum von 180 µm (Peakhöhe 0,45 Vol. %). Probe CS 3 und CS 2 haben eine größere PR bei der Dispergierung mit Wasser im Vergleich zu CS 4. Bei einer Partikelgröße von ca. 170-200 µm erreicht die Peakhöhe 0,7-0,9 Vol. %. CS 1 hat eine PR mehr im feineren Bereich (100-150 µm) und eine Peakhöhe von 0,8 Vol. %. Zusammenfassend ist zu sagen, dass CS 2 und CS 3 eine Gruppe bilden, CS 1 und CS 4 sich von dieser sehr stark unterscheidet in der PR. Die PA im Feinstkornbereich ist bei den CS- Proben sehr unterschiedlich. Insbesondere fällt bei CS 1 die Anreicherung im

Feinstkornbereich auf, ein Doppelpeak bei 2 und 25 µm. CS 2 und CS 3 erreichen zwischen 35 und 50 µm die größte Volumenanreicherung (Vol. %). CS 4 hat von allen untersuchten CS Proben im Feinstbereich die geringste PA.

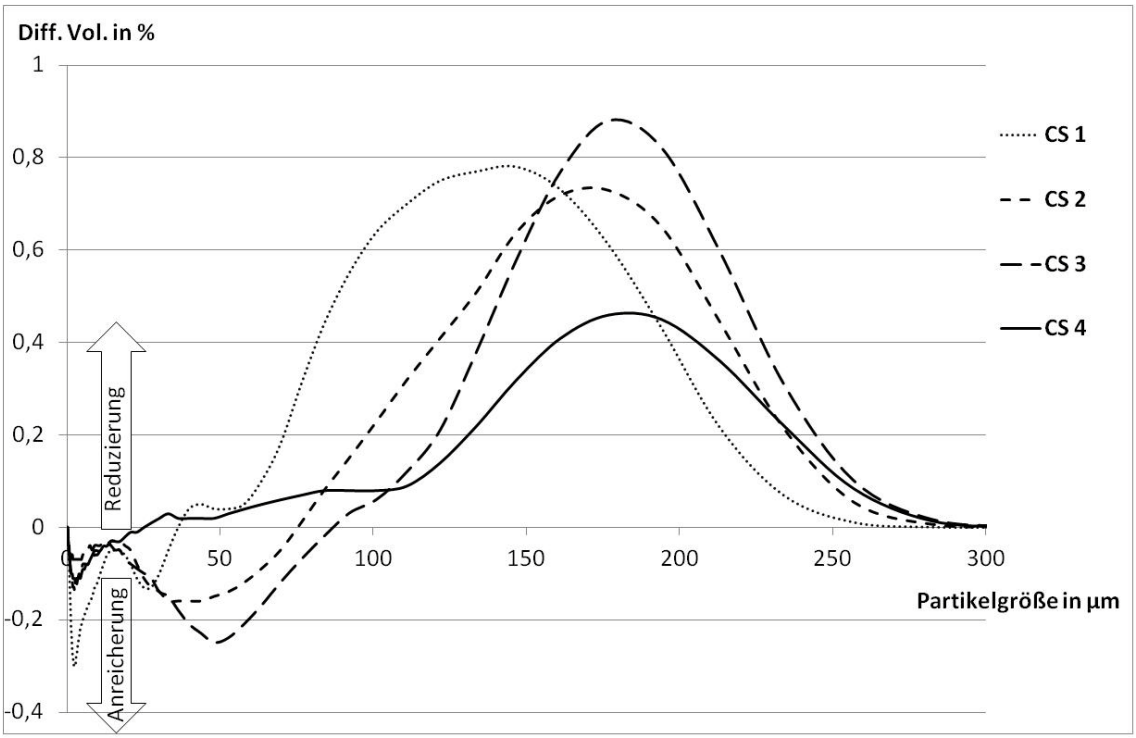


Abbildung 1: Partikelreduzierung (PR) und -anreicherung (PA) der Calciumsulfatbindemittel CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4, 1 min Dispergierung in Wasser, Differenz von Pulver und CS-Leim

Bewertet man halbquantitativ die Eigenschaften der CS-Bindemittel (Tabellen 1, 2, 3 und Abbildung 1) mit Literaturangaben [Abdussaljamov, Nowak] aber auch den vielen empirischen Erfahrungen der Praxis auf die Benetzungsfähigkeit mit Wasser von Niederbrandgips und Hochbrandgips, können folgende allgemeinen Aussagen getroffen werden. Hohe Feinheiten, niedrige Einstreumengen, hohe BET-Oberflächen, hohe Wärmeraten, hohe Verunreinigungen (insbesondere mit Tonen) und eine hohe Partikelreduzierung führen zu einer Verschlechterung der Benetzungsfähigkeit. Berücksichtigt man zusätzlich die kurze Mischzeit (Benetzungszeit) von 3 sec. des GMP mit Wasser in der Nassmischzone der Putzmaschine, so ist das Problem besser einzuordnen.

Eine halbquantitative Bewertung von den CS-Bindemitteln CS 1 bis CS 4 wurde vergleichend vorgenommen, um eine erste Gewichtung chemisch-physikalischen Eigenschaften auf die Benetzung mit Wasser zu bekommen. Ein CS mit großer Feinheit wird einen hohen Einfluss, eine geringe Feinheit dagegen nur einen niedrigen Einfluss auf die Benetzungsfähigkeit haben (Tabelle 4). CS 1 bis CS 4 wurden hinsichtlich niedrigste Einstreumengen, höchste BET- Oberflächen, höchste Wärmerate, größte Verunreinigungen und größte PR mit einem hohen Einfluss auf die Benetzung mit Wasser bewertet (hoch=XXXX), ein niedriger Einfluss (X) mit der gegenteiligen Eigenschaft.

Demnach sind CS 1, CS 2 und CS 3 tendenziell anfälliger für eine ungenügende Benetzung mit Wasser, die sich ausbildet in Inhomogenitäten im GMP- Frischmörtel, der Entstehung von Klumpen in der Mischzone der Putzmaschine (Tabelle 4).

Tabelle 4: Calciumsulfatbindemittel (CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4), halbquantitative Bewertung (Tendenz) der Benetzung des GMP mit Wasser in der Nassmischzone einer Feinputzmaschine, xxxx= hoch, x= gering

Einfluss auf die Benetzung mit Wasser	**CS 1**	**CS 2**	**CS 3**	**CS 4**
Feinheit, D 63µm (LSS)	XX	XX	XXXX	XX
Einstreumenge	XXXX	XXXX	XXX	X
BET- Oberfläche	XX	XXX	X	XXXX
max. Wärmerate	XXX	XXX	XXX	X
Verunreinigungen (XRD)	XX	XXX	XX	XXXX
Partikelreduzierung	XXXX	XXX	XXX	X
Anzahl X	17	18	16	13

Maschinenversuche

Als Mischpumpe wurde eine Universal Feinputzmaschine (Versuchsvariante) der Firma V.E.P. Baumaschinen GmbH verwendet. Die maximale Förderleistung betrug max. 12 l/min mit einem Schneckenmantel N13S. Für die Versuchsvariante wurde ein einfacher Zulauf für das Trockenmaterial gewählt, um eine kontrollierte, schnelle Aufgabe zu gewährleisten. Der Vorteil der Maschine besteht in dem geringen GMP-Durchsatz. In einem vergleichenden Versuch wurde nachgewiesen, dass die Feinputzmaschine die gleiche Mischhomogenität besitzt wie die marktübliche Putzmaschine mit einer Förderleistung von ca. 20 l/min Frischmörtel.

Durch Versuche wurde mit variabler Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges eine Anpassung an den geringeren Durchmesser der Feinputzmaschine vorgenommen. Die Wasserdosierung konnte litergenau durch einen elektronischen Durchflussmesser erreicht werden. Die Mischversuche wurden mit einer Modellrezeptur durchgeführt, die sich zusammensetzte aus 98 % CS-Bindemittel (CS 1- CS 4), 1,5 % Weisskalkhydrat, 0,2 % WALOCEL MKX 40000 PF02 (HEMC, Hydroxyethyl- Methylcellulose), 0,1 % Dihydrat, fein und 0,15 % Weinsäure. Die unmodifizierte HEMC wurde auf Grund ihrer Partikelzusammensetzung und deren geringen Einfluss auf die Klumpenbildung beim Mischen verwendet.

Abbildung 2: Versuchsvariante Feinputzmaschine (V.E.P. Baumaschinen GmbH)

Der Frischmörtel wurde auf zwei Arten auf die Platten aufgetragen, in einer dünnen, fließfähigen und in einer plastischen Konsistenz. Nach einer Lagerung von 7 Tagen bei

20°C/65% wurden nachfolgend alle Platten fotografiert und einem 3D- Oberflächenscan unterzogen. Der 3D-Laserscanner FARO Photon 120 (Abbildung 3), für Land- und

Gebäudevermessung entwickelt, wurde verwendet für die Oberflächendigitalisierung der mit GMP beschichteten Platten. Beim Digitalisieren entsteht eine Punktwolke, aus der im beliebigen Abstand virtuelle Ebenen parallel zu einer Bezugsebene (Ausgangsoberfläche der beschichteten Platten) rekonstruiert werden können. Bei einem festgelegten Grenzwert (z.B. 5 mm) können alle Erhöhungen in der virtuellen Ebene über den Grenzwert hinaus durch eine Falschfarbendarstellung erfasst und somit betrachtet werden.

Abbildung 3: 3D-Lasers FARO Photon 120 (Bild von http://www.faro.com)

Innovative Untersuchungsmethoden, wie scannende lichtoptische Verfahren, bieten die Möglichkeit eine Charakterisierung von Bauteil-/Baustoffoberflächen zu erreichen. Dieses Potential lässt eine weitere Spezialisierung in der Entwicklung von Scanner für unterschiedliche Anwendungen in der Baustoffentwicklung erwarten. Die GMP-Frischmörtelcluster mit geringerer Wasserbenetzung, im Extremfall Trockenpartikel, zeichnen sich an der Oberfläche des GMP beim Abziehen oder Aufgießen als Klumpen oder Knötchen ab. Im weiteren Verlauf werden diese als Putzkonsistenzanomalie **(PKA)** bezeichnet. Im ersten Versuch in dünner, fließfähiger Konsistenz (Fließmaß 170-180mm) mit der Universal Feinputzmaschine angemischt, wurden GMP-Modellrezepturen (CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4 als Bindemittel) auf Platten aufgegossen. Die Platten wurden fotografiert und in mehreren Schnittebenen mit dem 3D-Laser gescannt. Die Fläche betrug ca. 1,7m². Als Beispiel sind in Abbildung 4 GMP mit CS 1 und CS 4 dargestellt. Die oberen zwei Bilder zeigen die Oberfläche mit den hervorstehenden Klumpen. Das menschliche Auge muss die Bewertung übernehmen. Die unteren zwei Bilder zeigen die Schnittebene (virtuellen Ebene) ca. 5 mm von der Bezugsebene (Plattenoberseite, Abstand der virtuellen Ebene 0 mm) entfernt. Die Kreise und hellen Punktekonzentrationen geben den Flächenbereich der hervorstehenden Klumpen wieder, der überwiegend schwarze Bereich die Ebene des aufgetragenen GMP.

GMP mit CS 1

GMP mit CS 4

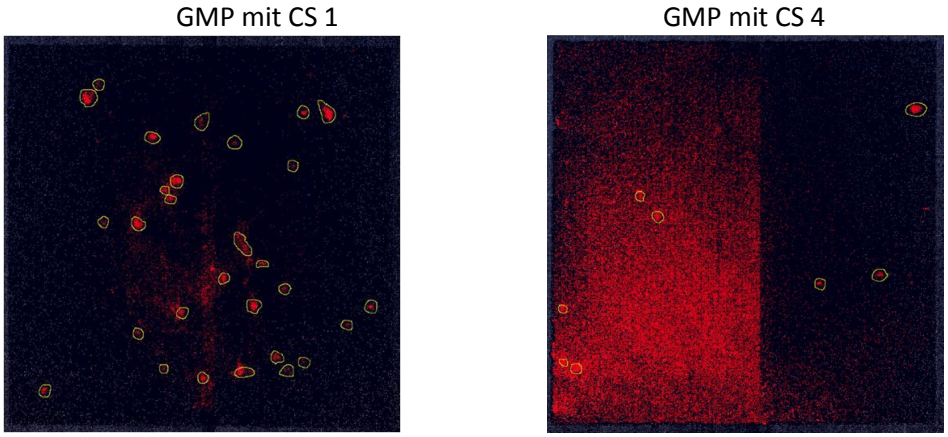


Abbildung 4: Bilder *oben*, Foto Gipsmaschinenputz- Modellrezeptur mit Calciumsulfatbindemittel CS 1 und CS 4 in dünner, fließfähiger Konsistenz auf eine Platte aufgetragen; Bilder *unten*, zugehöriger 3D-Scan, Schnittebenen ca. 5 mm von Plattenoberkante

Um die Oberflächenoptik in Kennwerte umzuwandeln wurde von den markierten Punktflächen der PKA- Anteil von der Gesamtfläche in % bestimmt (Abbildung 5).
CS 1 hat eine PKA- Anzahl von 29 (CS 4 von 8). CS 4 hat einen PKA- Anteil an der Gesamtfläche von 0,53 % (CS 4 von 0,2 %). Vergleicht man die PKA- Anzahl und den PKA- Anteil an der Gesamtfläche von CS 1 mit CS 4 mit den halbquantativen Bewertungen (Tabelle 4) so wird ersichtlich, dass weder die BET-Oberfläche, Feinheit oder Verunreinigung die Ursache für die verstärkte PKA sein können. Vielmehr spielen bei CS 1 im Vergleich zu CS 4 die niedrige Einstreumenge (hoher Wasseranspruch) und die große Partikelreduzierung (eventuell auch die Wärmerate) eine wesentliche Rolle. CS 2 und CS 3 haben zwar eine geringere PKA-Anzahl als CS 1 (Abbildung 5, aber einen gleichen PKA- Anteil an der Gesamtfläche von 0,53 und 0,51 %. Auch hier sind Einstreumenge und Partikelreduzierung die wahrscheinlichsten Gründe für die verstärkte PKA im Vergleich zu CS 4.

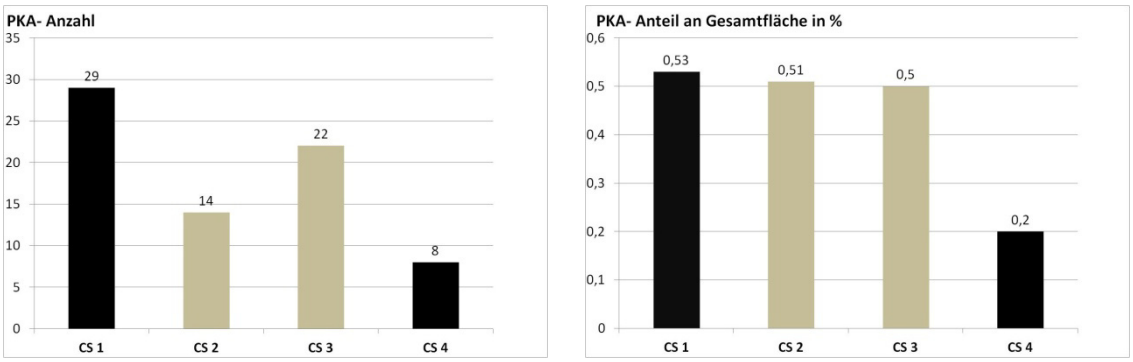


Abbildung 5: GMP- Modellrezeptur CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4 in fließfähiger Konsistenz, Bild links, PKA- Anzahl; Bild rechts, PKA- Anteil an der Gesamtfläche in %, Schnittebene 1

Die zweite Versuchsreihe wurde in plastischer Konsistenz (Ausbreitmaß 160-180 cm) mit den gleichen Calciumsulfatbindemitteln CS1, CS 2, CS 3 und CS 4 in der GMP-Modell-rezeptur in der Feinputzmaschine angemischt. Der GMP- Frischmörtel in plastischer Konsistenz wurde auf die Platte aufgetragen und mit einer Traufel in einem Winkel kleiner 90° abgezogen (Abbildung 6).

Abbildung 6: GMP wird in plastischer Konsistenz auf die Platte aufgetragen und mit einer Traufel in einem Winkel kleiner 90° abgezogen

In Abbildung 7 sind die abgezogenen Flächen von GMP mit CS 1 und CS 3, darunter die entsprechenden gescannten Oberflächen von GMP CS 1 bis CS 4 zu sehen. Dabei sind die Vertiefungen schwarz, die hellen Bereiche die glatt abgezogene Fläche. Der mit CS 1 Bindemittel angemischte GMP, linke Seite von Abbildung 7 (oberes Bild), zeigt eine deutlich sichtbare Anomalie der Oberfläche im Vergleich zu CS 3, wo die Oberfläche fast makellos ist.

GMP mit CS 1 GMP mit CS 3

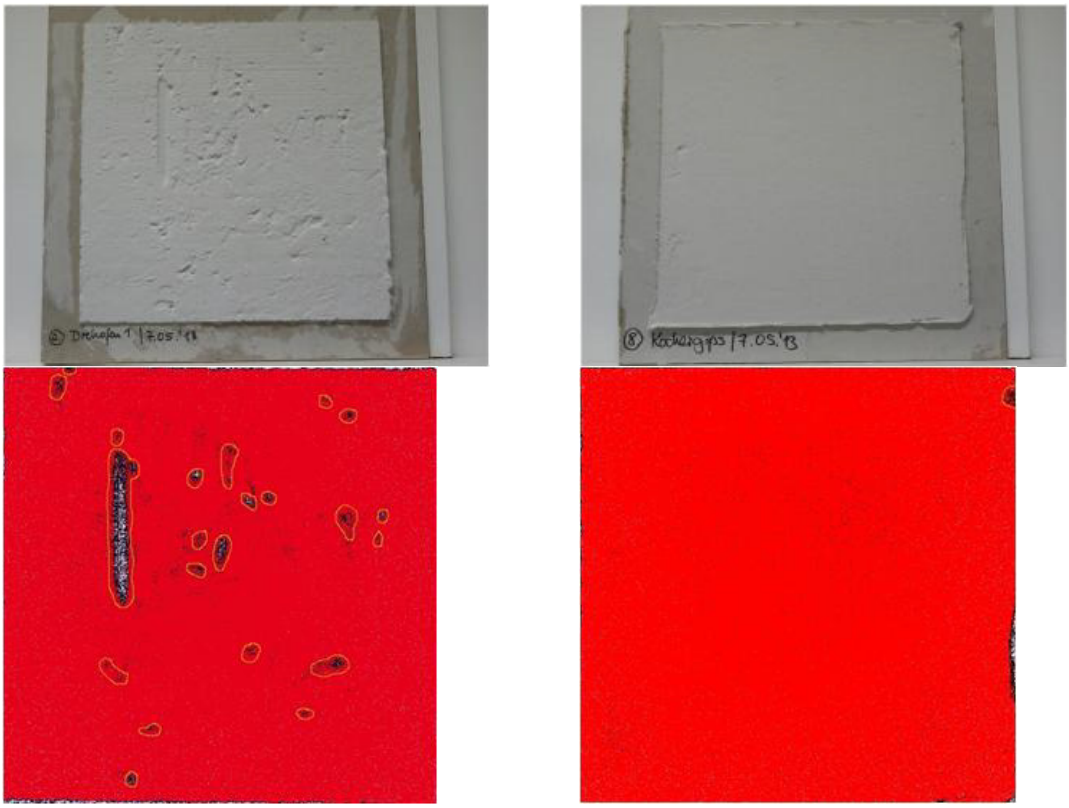


Abbildung 7: Bilder ob*en*, Foto Gipsmaschinenputz- Modellrezeptur mit Calciumsulfatbindemittel CS 1 und CS 4 in plastischer Konsistenz auf eine Platte aufgetragen; Bilder *unten*, zugehöriger 3D-Scan, von Schnittebene 2

Die schlechte Oberflächenoptik von CS 1 (Abbildung 7, Bild unten), verglichen mit Abbildung 8, zeigt bei CS 1 die höchste PKA- Anzahl (22) und den größten Anteil der PKA an der Gesamtfläche von 4,1 %. CS 3 hat ebenfalls eine geringsten PKA- Anzahl (4) und einen sehr kleinen Anteil der PKA an der Gesamtfläche (0,2 %). CS 2 und CS 4 haben ähnlich wie CS 3 eine sehr kleine PKA- Anzahl und einen kleinen prozentualen Anteil der PKA.

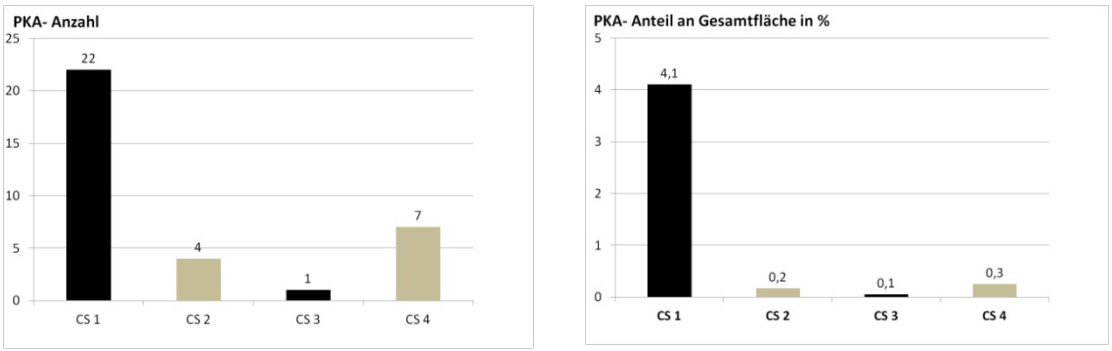


Abbildung 8: GMP- Modellrezeptur CS 1, CS 2, CS 3 und CS 4 in plastischer Konsistenz; Bild links, PKA- Anzahl; Bild rechts, prozentualer Anteil der PKA an Gesamtfläche in %, Schnittebene 2

Als Ursache der verstärkten Putzkonsistenzanomalie (PKA), welche sich in dem schlechten Oberflächenbild nach dem Abziehen vom GMP- CS 1 im Vergleich zu CS 3 abzeichnet, sind wieder die niedrige Einstreumenge und die höhere Partikelanreicherung im Feinstbereich anzusehen.

Zusammenfassung

Die Klumpenbildung, Knötchen, schlecht benetzte Partikel der Trockenmischung, werden als PKA (Putzkonsistenzanomalie) bezeichnet. Durch Digitalisierung der Oberfläche ist es möglich die Oberflächenoptik in Kennwerte umzuwandeln. PKA-Anzahl und PKA- Anteil an der Gesamtfläche beschreiben die Oberflächenqualität von Gipsmaschinenputzen nach dem Aufziehen. Die verwendeten Calciumsulfat-Bindemittel unter den gewählten Bedingungen (Rezeptur, Maschine) haben maßgeblich den Grad der PKA beim maschinellen Verarbeiten von GMP beeinflusst. Wichtige Einflussfaktoren dabei sind Einstreumenge (W/G-Wert), die Partikelreduzierung und Partikelanreicherung bei der Dispergierung in Wasser.
Mit der Modellnassmischzone, Module einer Feinputzmaschine mit geringer Förderleistung, ist es möglich Maschinenentwicklungen- und Optimierung Materialseitig zu begleiten. Geringe Materialmengen ermöglichen eine Erhöhung der Versuchsanzahl und eine statistische Betrachtung der Ergebnisse.

Literaturvereichnis

Abdussaljamov, B.A.: Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, Diss., Bauhaus-Universität Weimar (2003)

Ballirano, P.; Maras, A.; Meloni, S.; Caminiti, R.: The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate, European Journal of Mineralogy 13 (2001), pp. 985-993

Hummel, H.-U., Abdussaljamov, B.A. : Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, Teil 1, Zement-Kalk-Gips, 54-2001-5

Nowak, S.: Alterung von Calciumsulfatphasen, Physico-chemisch bedingte Feuchteaufnahme und Einfluss auf die Reaktivität, Diss., Bauhaus-Universität Weimar (2012)

Weiler, J.-C.: Teilchenzerfall von Gips-Halbhydrat-Körnern beim Kontakt mit Wasser, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg (1987)

Verfasser

Dipl.-Ing. Andreas Hecker
F.A. Finger Institut für Baustoffkunde
Bauhaus- Universität Weimar
Coudraystrasse 11
D- 99421 Weimar
andreas.hecker@uni-weimar.de

cand. M.Sc. Nancy Klemm

Bauhaus- Universität Weimar
Coudraystrasse 11
D- 99421 Weimar

Ralf Röder
V.E.P. Baumaschinen GmbH
Fedor-Schnorr-Straße 23
D- 08523 Plauen
info@vep-baumaschinen.de

Danksagung

Das Projekt wurde gefördert durch die AiF Projekt GmbH in einem ZIM-AiF-KOOP Projekt des BMWI. Besonderen Dank gilt Daniel Büchner, Wolfgang Erfurt, Elske Linß und Susann Dietsch, die diese Arbeit sehr unterstützt haben.

R. Bachmann, A. Thomé, E. Bühler, H. Waser, R. Zurbriggen

GYPSUM-BASED LEVELING COMPOUNDS
Increasing the utility of alternative gypsum sources

Abstract

Self-leveling underlayments represent the most complicated dry mortars because of the numerous requirements on the liquid consistency of the slurry, the open application and the homogenous and hard surface of the cured product.

All these requirements can be met by complex formulations on the base of an advanced dry mortar technology including the understanding of raw material properties and the mutual interaction mechanisms. Further challenges are the handling of the many ingredients and their homogeneous mixing.

The building chemistry industry provides innovative solutions for simplified production and handy application of self-leveling underlayments. The ELOTEX® FLOWKIT technology has been developed especially for cementitious and ternary mixed-binders (ettringite systems). The ELOTEX® CAST technology is a recent development for the full range of calcium sulfate systems. Thereby, the contrasting qualities and strongly varying specifications of different calcium sulfate sources were the biggest challenge to overcome in the development.

1. Introduction

Types of dry mortars: Dry mortar formulations can be subdivided according to their complexity into four types (Tab. 1). In this study, we focus on flooring systems based on cements, sulfate binders or mixtures of them.

Traditional screeds (type 1, Tab. 1) have a thick-viscous consistency and require a work-intensive application. In contrast, flowable screeds (type 2, Tab. 1) can be pumped and easily leveled. Screeds (traditional or flowable) are applied in layers of 15-80 mm thickness.

Self-leveling compounds represent the most challenging class of dry mortars (type 4, Tab.1) because of the many requirements related to (i) the liquid consistency of the slurry, (ii) the open application as a thin layer (1-15 mm, typically 3-5 mm) and (iii) the aesthetics and physical properties of a stain-less, crack-free, flexible, strong and hard surface.

A self-leveling compound is a low viscous mortar which is poured on top of a concrete or screed and evenly distributed and leveled by a trowel and de-aired by a spiked roll. It should set within a couple of hours and have a one-day-strength to allow walking across (early traffic). The finally hardened mortar should then provide a homogeneous, hard, even and smooth surface and a residual humidity of less than 2% before the finishing layer (such as a carpet, linoleum, PVC, wooden parquet or tiles) is applied onto it. Nowadays, for many of these finishing materials are environmental friendly water-based adhesives used. For that purpose, the self-leveling

compound must act as a water absorbent so that the dispersion can develop an early tack. This is important to provide an easy installation of the finishing flooring layer **/1/**.

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
	unmodified dry mortars	simply modified dry mortars	adhesive dry mortars	complex dry mortars
Sand, limestone powder	+	+	+	+
Mineral binder	+	+	+	+(++)
Rheology modifiers		+	+	+++
Redispersible polymer powder			+	+
Examples	*screed, masonry mortar*	*flowable screed, render*	*tile adhesive, ETICS mortars*	*self-leveling compound*

Tab. 1:

Types of dry mortars ordered according to their complexity in formulation.

Terminology of flowable flooring mortars: There are different flowable flooring mortars based on cements, sulfate binders or a mixture of them. They are called *overlayments* (if applied as finishing top layer) or *underlayments* (if applied as an intermediate layer of the floor system). Both, *overlayments* and *underlayments* can be subdivided into two main groups, *flowable screeds* (type 2, Tab.1) and *self-leveling compounds* (type 4, Tab.1). *Self-leveling compounds* are applied in much thinner layers and the rheological requirements are very high. Therefore, they are much finer grained and the formulations can easily contain 10 components or even more.

However, the general requirements and formulation principles for *screeds* and *self-leveling compounds* are very similar and many trade products can be applied for both purposes. Therefore, we use in this paper the general term ***self-leveling underlayment*** and its abbreviation ***SLU*** which includes *flowable screeds* and *self-leveling compounds*.

Binder systems and special additives: In former studies **/2-4/,** we have investigated cementitious SLUs based on Portland cement and mixtures of Portland cement and/or calcium aluminate cement and calcium sulfate (typically α-hemihydrate and/or anhydrite).

Mainly for these types of cementitious SLUs, ELOTEX® FLOWKIT has been developed which provides a combination of key functionalities such as defoaming, plasticizing, stabilization and strengthening. Furthermore, it reduces the complexity of SLU formulations and provides casein-like flow properties (which will be addressed later again in the conclusive part of this paper).

The following investigations are built on the findings of those former studies but with a new focus on calcium sulfate based SLUs.

In the next chapter, methods are presented which allow to describe the rheology, microstructures and resulting physical properties. Chapter 3 contains results and their discussion. Chapter 4 concludes on the various technologies which are available for the development of SLUs based on cements, sulfate binders and mixtures of them.

2. Methods

The description of the methods is subdivided in four sections: (a) rheological characterization, (b) microscopy, (c) vertical concentration gradients by thermo-gravimetric analysis and (d) strength properties.

a) Rheological analysis by spreading and efflux time tests

By the combination of two simple tests, (i) the degree of spread (EN 12706) and (ii) the efflux time with a Ford cup (100 ml) with a jet of 6 mm (standard for the coating industry DIN EN ISO 2431), some key aspects of SLU's rheology can be described. In fact, the final degree of spread is a function of the shear strength (yield) which is most relevant for self-leveling. The efflux time is a measure for the kinematic viscosity which relates to the sedimentation behavior.

Fig. 1 shows the rheological data of four commercial products based on ternary mixed-binder systems (also known as ettringite systems). In a first step, each SLU was prepared with the recommended water demand (marked with an asterix in Fig. 1). The following samples were underdosed in water in order to estimate the decrease in flow and overdosed to determine the beginning of bleeding. Thus, the resulting flow curves describe the rheology as a function of the amount of water and allow the comparison of different viscosity regimes and the robustness against overdosed water.

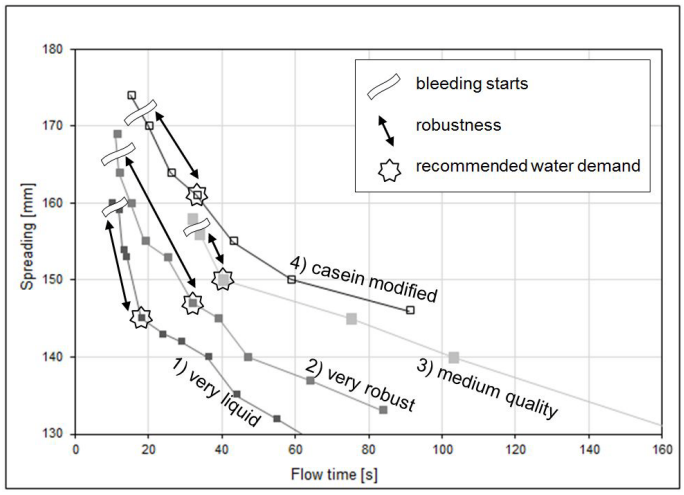


Fig. 1:

Spread-efflux diagram of selected ternary mixed-binder based commercial products. Each curve represents a formulation with varying amounts of water.

b) Thin-section analysis by transmitted light and scanning electron microscopy

SLUs were applied on primered cement fiber boards. After hardening, samples of 2 cm width and 4 cm length were cut dry (without water in order to prevent dissolution of water-soluble components) perpendicular to the SLU layer. Under vacuum, these pieces were impregnated with an intensively blue stained and very liquid epoxy resin. The impregnated samples were cut again perpendicular to the layer. These cut sections were then polished and glued onto glass slides. When hardened, the samples were cut again and polished down to a thickness of 25 microns, only. Such thin-section are largely transparent and can, therefore, be investigated by transmitted light and under the scanning electron microscope in the back-scatted electron mode.

c) Thermo-gravimetric profiling

With a special setup of distance holders, the hardened mortar is sampled in thin layers of 0.2 mm thickness. The first layer is scratched at the surface and the following layers are taken from deeper levels as the set of distance holders is accordingly adapted. In this way, a mortar bed can be sampled layer-wise from surface to substrate. The sample series is then subjected to thermo-gravimetric analysis in order to estimate the contents of organics (sometimes several organic phases can be discriminated during the thermal decomposition between 200 and 450 °C), quartz (endothermal α-β transition at 573 °C), carbonates (decarbonation at T > 580 °C) and gypsum (dehydration at T < 160 °C) or other hydrates in their corresponding dehydration temperature interval. The method of thermo-gravimetric profiling is described in detail by **/5/**.

d) Strength properties

Early compressive strength after 24 h was measured according to EN 13892-2. Abrasion resistance was estimated with a Taber ABRASER 5130. We used loads of 1 kg, sandpaper with grain 40 and measured the amount of abraded material after 100 cycles. In addition, the wet scratch hardness was estimated by a qualitative nail test as described in **/2/**. Thereby, a spot at the mortar surface is wetted by five droplets of water. Right after the water is fully absorbed by the mortar, a scratch test with a nail is done. Very hard materials (leaving a small scar in the wetted mortar surface) are ranked as 10, and very soft materials get the lowest ranking of 1.

3. Discussion of results

As seen in the spread-efflux diagram of Fig. 1, the general challenge of common SLUs is given by the fact that the optimum degree of spread and viscosity are not far from the point where the system starts to bleed and segregate. Therefore, a good formulation, independent on the mineral binder system (cementitious, ternary or calcium-sulfate based), must meet all rheological requirements and additionally, has to deliver a robustness against bleeding and segregation in case of water overdosage. Fig. 2 shows the change in microstructure at an increased water dosage, exactly where bleeding starts. Both types of commercial products, a ternary binder (Fig. 2a) and an α-hemihydrate based SLU (Fig. 2c), gain in flow when more water is added (note the thinner layer thickness of Figs 2b and 2d due to higher degree of spread). But the overdosing of water leads to (i) sedimentation of the coarse grain, (ii) the generation of water pockets (see inset in Fig. 2d) and (iii) an increased formation of pin holes due to air bubbles entrapped underneath a skin (Fig. 2b).

(Note that Figs 2a, 2b and curve 1 in Fig. 1 correspond to the same mixed-binder based commercial product, and Figs 2c, 2d and curve 5 in Fig. 3 correspond to the same calcium sulfate based commercial product.)

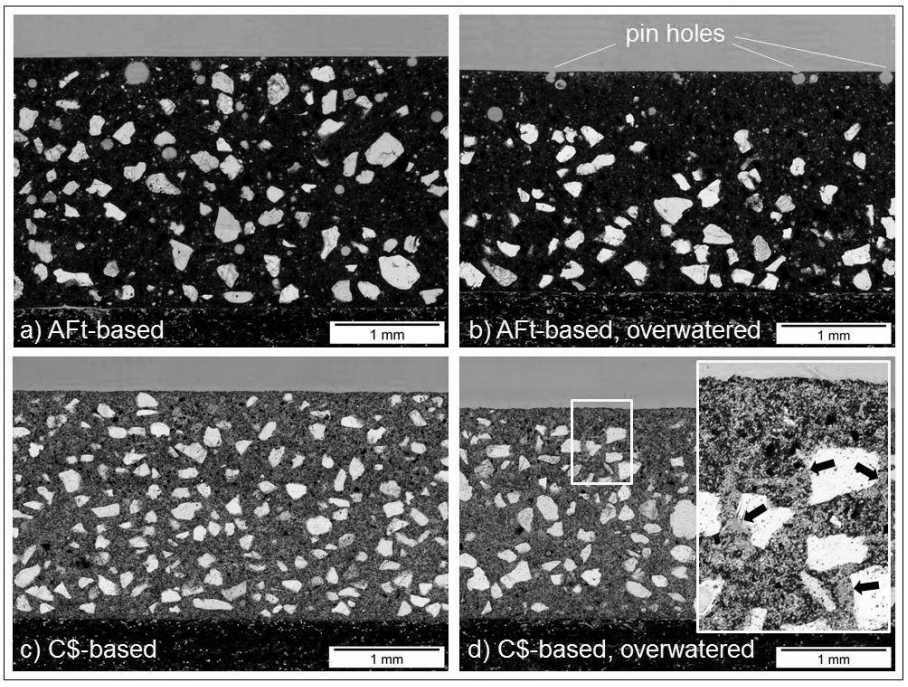


Fig. 2:

Thin-sections of commercial products based on AFt (ettringite) and C$ ($CaSO_4$) seen by transmitted light. Left (a, c) with recommended water demand, right (b, d) with increased water amount to initiate bleeding and segregation (arrows mark water pockets in inset of figure d).

As visualized by the spread-efflux diagram (Fig. 1), two contrary effects must be balanced in a SLU. On one hand, leveling properties require maximum degree of spread and on the other hand, the slurry must not bleed and segregate. Exactly the same rheological requirements which exist for cementitious SLUs, must be fulfilled for SLUs based on calcium-sulfate binders.

So far, α-hemihydrate and anhydrite are the preferred calcium-sulfate phase for the formulation of high quality SLUs (see curves 5 and 6 in Fig. 3). But these calcium sulfate types are globally not everywhere available and affordable and the more abundant and cheaper β-hemihydrate (produced from natural gypsum or derived from industrial flue-gas desulfurization process) is so far not suitable in general.

Therefore, the new Calcium Sulfate Technology (alias ELOTEX® CAST) was developed to allow the design of β-hemihydrate based SLUs.

The three curves 7-9 of Fig. 3a show the potential of this new technology for β-hemihydrate based systems. Curve 7 represents a formulation where flow is provided by a polycarboxylate ether. 145 mm of spread and 70 s of efflux time could be a base for starting a product development, but the lack of any robustness does not allow to follow the development any further. Note that the change from a flowable slurry to the limit of bleeding occurs within less than 1 % of additional water.

First, the ideal amount of CAST has to be adapted (curve 8 in Fig. 3) and in a second step the formulation is tested on its robustness as a function of water overdosing (curve 9 in Fig. 3).

The same procedure is done for β-hemihydrate derived from FGD (flue-gas desulfurization). Fig. 3b shows the gain in rheological performance and robustness by CAST.

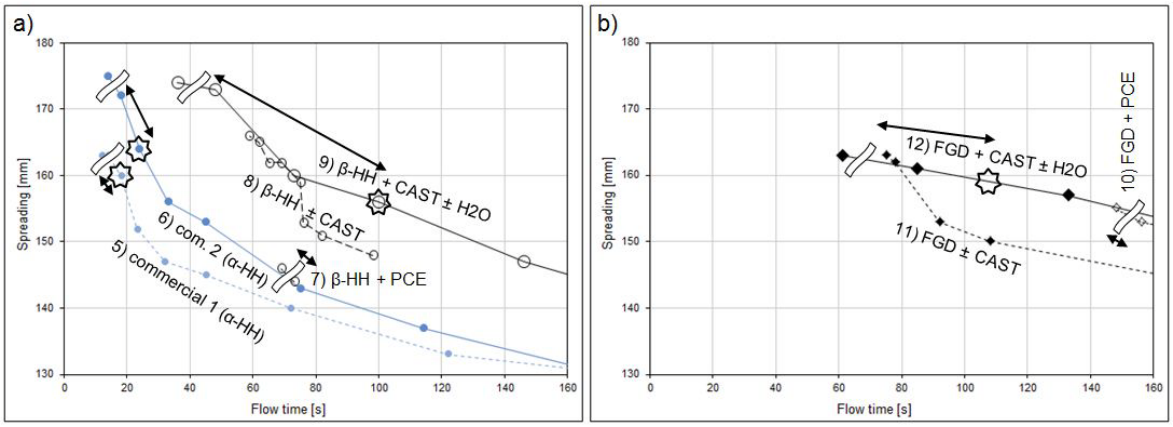


Fig. 3: Rheology of calcium-sulfate based SLUs. (a) α-hemihydrate based commercial products and β-hemihydrate based formulations; (b) FGD-β-hemihydrate (derived from flue-gas-desulfurization) formulations.

CAST provides flow and stabilization against segregation. This can also be observed in the microstructures of the materials. Figs 4a and b represent the microstructures of SLUs based on CAST. Fig. 4c and d indicate microstructures of failed systems. In Fig. 4c the slurry did not de-air (air bubbles remain distributed), whereas in Fig. 4d the slurry partly de-aired but the air bubbles accumulated at the surface and form a foam blanket.

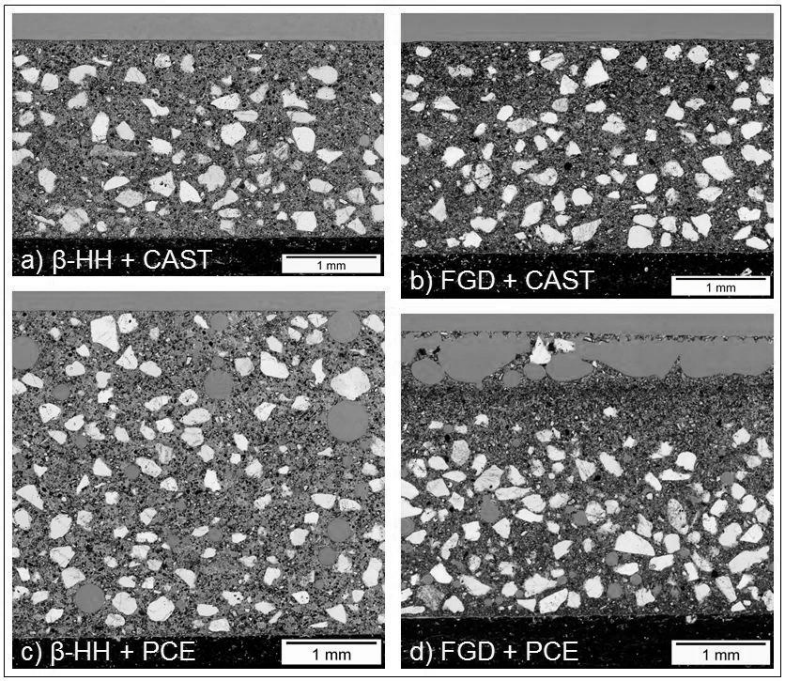


Fig. 4:

Thin-section microscopy of β-hemihydrate-based formulations. (a, b) CAST modified formulations based on natural and FGD-derived β-hemihydrate; (c, d) PCE modified formulations based on natural and FGD-derived β-hemihydrate.

More details of this foam blanket can be seen by scanning electron microscopy (Fig. 5d). It reveals that the primary calcium-sulfate phases are only hydrated underneath the foam blanket. Further microstructures of interest are the so-called ghost grains (marked with a “G” in Fig. 5c) which are very typical for α- and β-hemihydrate systems. They are generated by the earliest

formed dihydrate phases (gypsum) which form around larger yet undissolved primary hemihydrate grains. Later on, when these larger primary grains completely dissolve, a cavity surrounded by gypsum is left. These ghost grains do also appear in high quality commercial products and have in general no negative consequences. They can even be generated in ternary mixed binders containing calcium-sulfate phases. There, the cavities are embedded in a matrix of early formed ettringite.

The most interesting microstructural feature is the perfectly leveled and closed surface of CAST modified calcium-sulfate systems as can be seen in Fig. 5a. In contrast to this, normal α-hemihydrate and anhydrite based SLUs without CAST have an open porous surface (Fig. 5b).

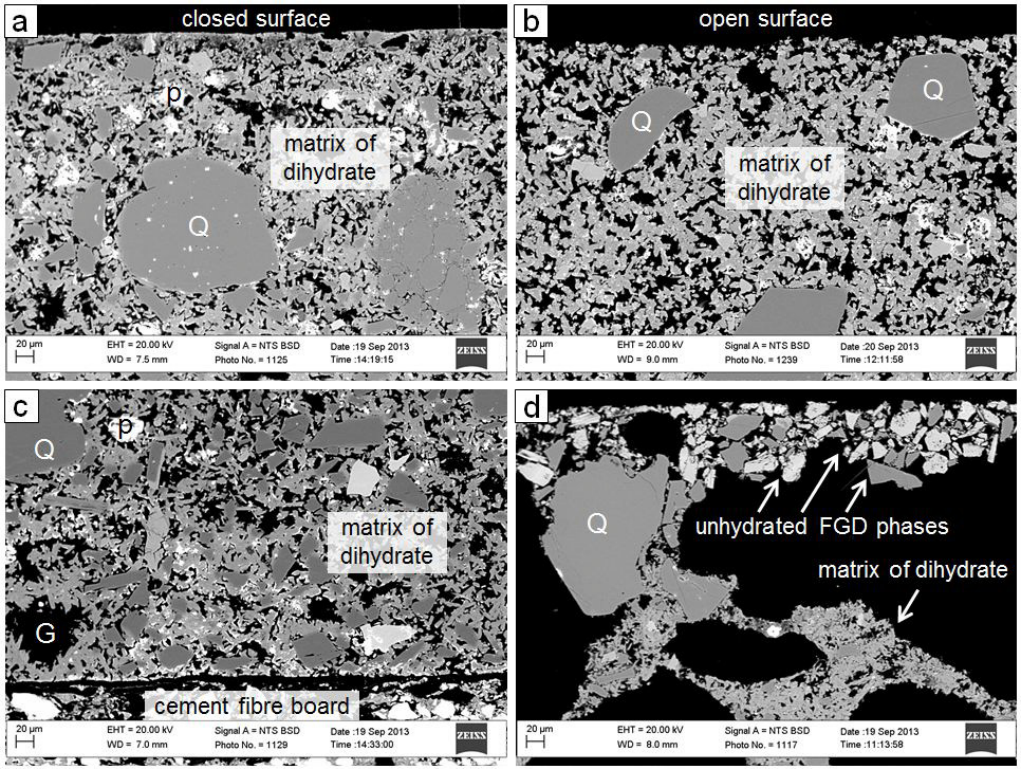


Fig. 5:

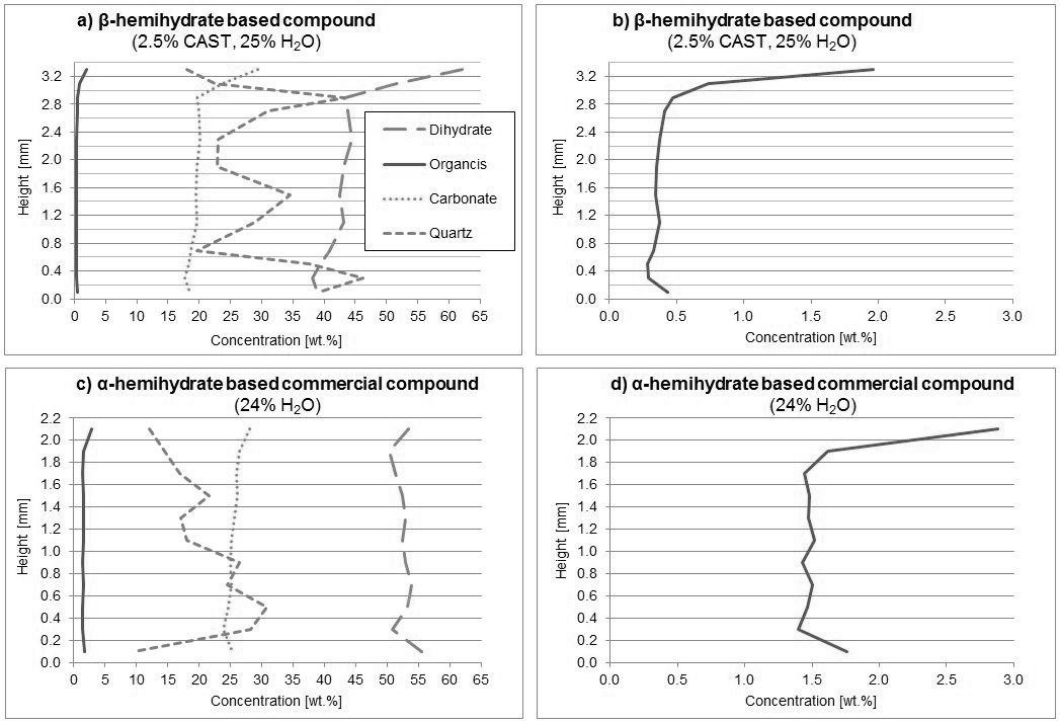
Back-scattered scanning electron micrographs on polished thin-sections of $CaSO_4$ compounds. (a, c) CAST-modified, β-hemihydrate based, (b) PCE-modified, α-hemi-hydrate based, (d) PCE-modified, FGD-β-hemihydrate based.

(Abbreviations: Q: quartz grain; G: ghost grain; p: accumulations of polishing powder, which is an artefact of thin-section preparation.)

Cross-sectional views by light and electron microscopy can visualize the spatial distribution of mineral grains and pores. Optical characteristics or the intensity of back-scattered electrons provide information about the specific mineral phases. With respect to the spatial distribution of the additives, the methodological effort is quite large ***/3/***. However, the thermo-gravimetric profiling is a relatively fast method to generate concentration profiles of the bulk organics, gypsum, quartz and carbonate species.

Fig. 6 shows such TGA profiles for two formulations, a CAST modified β-hemihydrate based formulation (a, b) and a high quality α-hemihydrate based commercial product (c, d). Following observations can be made in both formulations:

- The coarse quartz grains and the fine carbonate powder grains are complementary to each other depleted and enriched towards the surface. This type of controlled segregation is desired in order to have a smooth surface layer without sand grains stepping out of it.
- The amount of gypsum should be evenly distributed in order to ensure an overall good cohesion and adhesion of the SLU. The enrichment of gypsum towards the surface is of a similar shape than that of the carbonate powder and is therefore, related to the slight enrichment of fines in the early period of defoaming and controlled segregation.
- The concentration gradient of the organics is key for any SLU. In Figs 6b and d the vertical distribution of the organics is shown separately on an enlarged horizontal axis. It becomes evident that the high quality commercial product contains more organic additives and that a distinct enrichment towards the surface causes a local peak in concentration of almost 3 wt. %.



<u>Fig. 6:</u> Concentration profiles generated by thermo-gravimetric analysis of 0.2 mm thin layers scratched from surface till substrate. Curves b and d are higher resolved concentration profiles of the organics contained in figures a and c, respectively.

4. Conclusions

Independent of the binder system, the rheological requirements for any SLU are the same: perfect self-leveling at an optimized spread including a robustness against bleeding and sedimentation.

Overviewing the total of all spread-efflux curves, it becomes evident that the generalized border line between the field of leveling and the field of bleeding is oblique (Fig. 7). It crosses the y-axis at about 160 mm spread and has a positive slope of c. 1/3 mm/s (= 20 mm / 60 s). Thus, formulating in the light grey field (denoted with “Casein, CAST, FLOWKIT” in Fig. 7) allows to achieve higher spread and still having a robust rheology. The lower limit under which “not enough leveling and flow” is given, corresponds to a general observation made by mortar technicians.

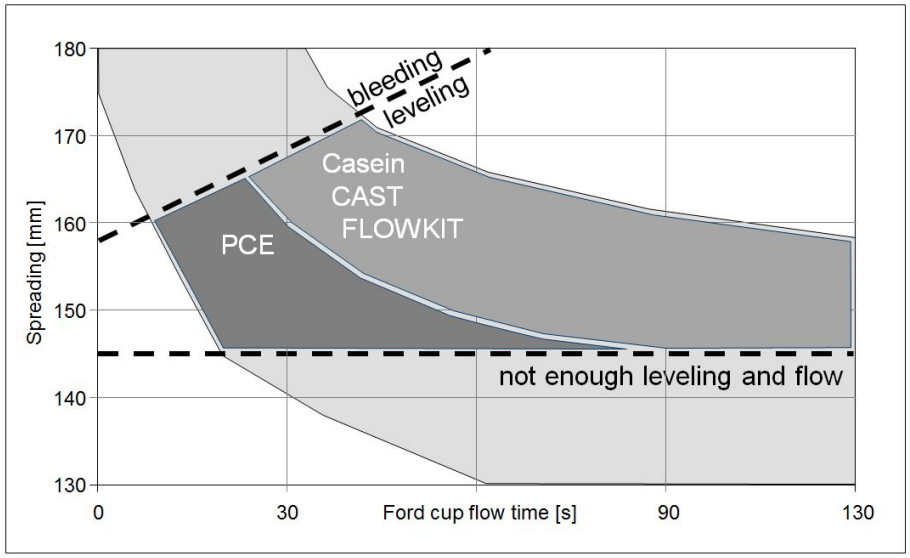


Fig. 7:

Flow performance trends by different rheological technologies.

But, so similar the rheological requirements for any type of SLU are, so big is the challenge with respect to the qualities of the locally available mineral binders. Cementitious binders are most dependent on the quality of cements. Calcium sulfate systems could so far predominantly be formulated on the basis of α-hemihydrate and anhydrite which both are generally less abundant and more expensive compared to β-hemihydrate. The latter (either derived from natural gypsum or flue-gas desulfurization) can have broad or narrow grain size distributions, xenomorphic grain shapes and a submicron porosity which makes a controlled rheology very difficult and often results in a weak material when hardened.

ELOTEX® CAST was tested with over 50 β-hemihydrate products (natural and FGD derived) from all over the world and in 90 % of these cases, a good SLU performance with respect to flow, self-leveling, stabilization against bleeding and sedimentation, reduced shrinkage, early hardening and strengthening could be reached. In addition, this new product reduces drastically the complexity of SLU formulations and has a good shelf life which is important for the entire logistic chain.

From this point of view, ELOTEX® CAST is a real technical innovation which makes almost every source of calcium sulfate available for the development of good quality SLUs. And with respect to the greatest challenge for gypsum systems, the naturally low water resistance, CAST modifies the surface of the SLU into a smooth and closed (Fig. 5a), hard and water resistant varnish with premium strength and abrasion resistance, even under wet conditions.

Fig. 8 shows an interesting comparison between the physical properties of commercial cementitious and α-hemihydrate based SLUs and CAST modified β-hemihydrate based formulations. The abrasion resistance of β-hemihydrate based formulations is in the range of α-hemihydrate based products and in addition, the 24h-compressive strength is significantly increased to be in the range of cementitious mixed-binder products (Fig. 8a). By far, the most

remarkable is that the wet scratch surface hardness of CAST modified β-hemihydrate based formulations performs best (Fig. 8b).

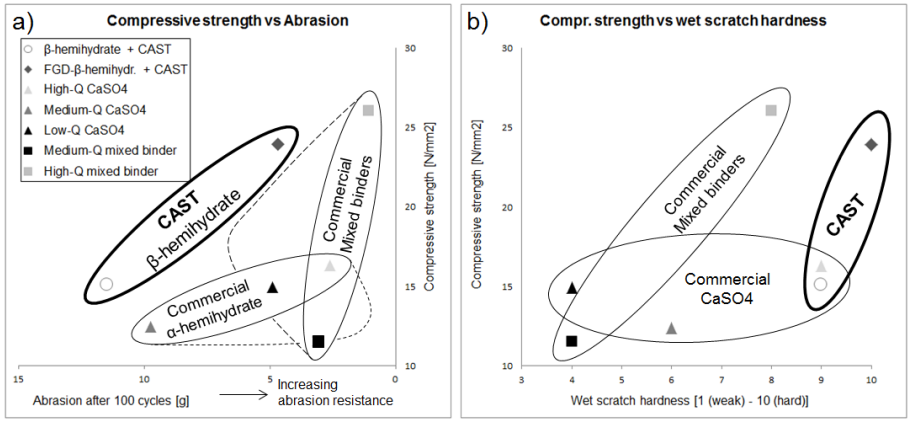


Fig. 8:

Comparison of physical properties of ettringite (mixed binders), α-hemihydrate and β-hemihydrate (natural and FGD derived) SLUs. Early compressive strength after 24 h vs abrasion resistance (a) and wet scratch hardness (b).

Acknowledgements

We acknowledge Prof. Andrey Pustovgar, Andrey Zhuravlev, Julia Popova, Sergey Nefedov for technical support and valuable contributions.

References

/1/ Zurbriggen R., Lang J. and Beng P. (**2005**): Self-leveling flooring compounds: application, products, mechanisms and properties. Proceedings of the 7th International scientific and technological conference “Modern technologies of dry mixtures in building, MixBUILD”, 22.-24.11.05, Moscow, 57-60.

/2/ Kighelman J., Zurbriggen R. and Scrivener K. (**2007**): Kinetics, shrinkage, microstructures and material properties of self-levelling flooring compounds: A comparison of Portland cement and calcium aluminate cement dominated mixed binders. Proceedings of the idmmc one, 9.5.2007, Nürnberg, Germany, Drymix Mortar Yearbook 2007, 68-75.

/3/ De Gasparo A., Herwegh M., Zurbriggen R. and Scrivener K. (**2009**): Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of application, formulation and climatic conditions. Cement and Concrete Research, 39, 313-323.

/4/ Zurbriggen R., Herwegh M., Jenni A., De Gasparo A., Holzer L. and Aberle T. (**2007**): The influence of organic additives on the microstructural development and properties of mortars. ZKG International, Material Science, No. 2-2007, vol. 60, pp. 62-73.

/5/ Zurbriggen R. (**2001**): Investigation of the segregation behavior of different mortar constituents with TGA/SDTA. UserCom 13 (1/2001) Mettler-Toledo, page 9-11, Switzerland.

Authors

Roland Bachmann, Anna Thomé, Erwin Bühler, Hanspeter Waser, Roger Zurbriggen

Akzo Nobel Chemicals AG, Industriestr. 17a, CH-6203 Sempach Station

Nekrasova S.A., Garkavi M.S., Troshkina E.A., Fisher H.-B.

Influence of artificial ageing conditions on the properties of gypsum binders

The most important task of building material industry is the production of effective resource-saving, environmentally friendly materials, manufactured according to the low-cost non-waste technologies with maximum use of local raw materials. One of the directions for successful solution of this problem is the expansion of the production and application of the efficient materials and products made of gypsum binders, high quality and properties of which are associated with stability of the phase composition.

The ageing takes place during the storage of building materials. The ageing is the complex of processes of structure and properties change.

The earlier studies show [1], that the artificial ageing process is one of the most effective ways of improvement and stabilization of properties of gypsum binders. It can be achieved when this process has been carried out in certain conditions and within the required deadline.

The given paper is devoted to the investigation of influence of the artificial ageing conditions (relative humidity, duration) upon the properties of gypsum binders of β-modification.

β-modification of calcium sulfate hemihydrate (grade G4) was used for the researches. The ageing process of gypsum binder was produced by keeping it in a desiccator at 20 °C temperature and relative humidity of 60%, 80% and 100% for 14 days, as far as the early stages of ageing process are of great interest to manufacturers of gypsum binders.

It is known that gypsum containing mainly β-hemihydrate is produced by heating of calcium sulfate dihydrate in dry conditions. The initial calcium sulfate dihydrate is characterized by a high specific surface with defects, formed during grinding. During the calcination process the additional external and internal defects take place and microcracks and pores of very small sizes of the order of several micro- and nanometers are formed (Fig. 1).

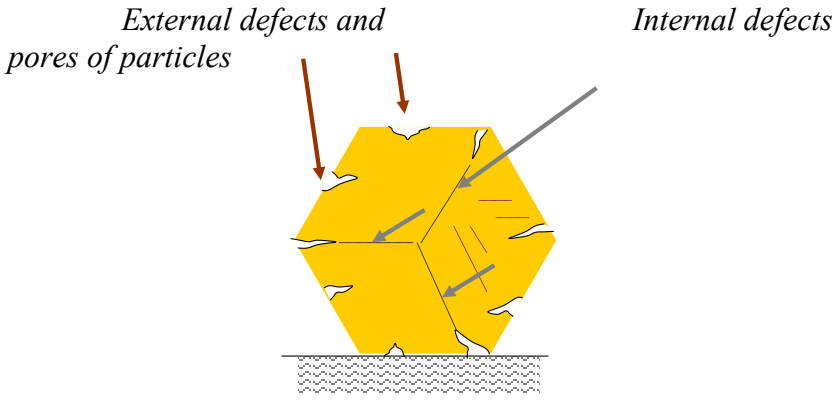


Fig. 1. Surface of gypsum particles after calcination

Such cracking of the particles results in the growth of their specific surface area. The type and shape of the surface of particles of binders affects their reaction ability. Fig. 2 shows the microcracks and external defects of gypsum particles after their calcination, as a result of which the calcium sulfate hemihydrate with pore sizes of 0.82 ... 2.5 micrometers is produced.

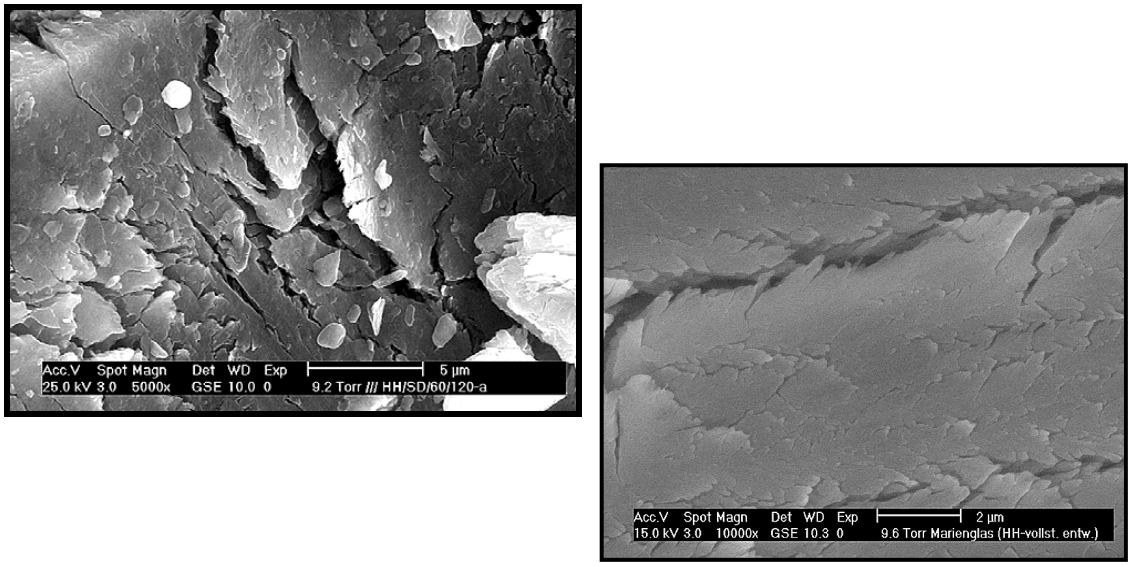


Fig. 2. Microcracks and external defects of gypsum particles after calcination

The artificial ageing process is a hydration of β-modification of calcium sulfate hemihydrate due to the sorption of water vapor on the surface of its particles. There are different points of view on the mechanism of this process [2, 3].

When the sorption of water vapor in different conditions takes place, liquid films with different properties are formed on the surface of the particles of calcium sulfate hemihydrate and on their defects. Liquid films with thickness of 3 to 8 microns and strength of about 25 MPa are formed at a relative humidity of 60% and 80%, i.e. water in liquid films has the properties close to the properties of the solid body. When the relative humidity is 100 %, the liquid film has thickness of 90 microns and strength of about 1 MPa, i.e. water in liquid film is in liquid droplet state.

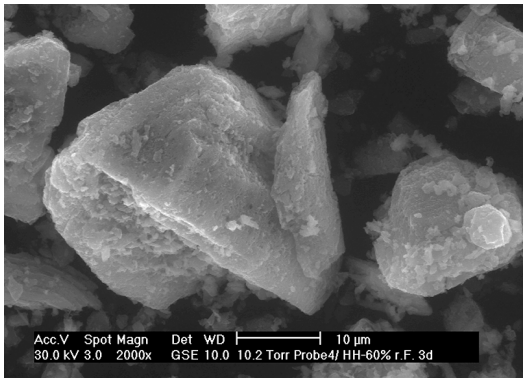
Various properties of liquid in the films predetermine the different mechanism of hydration of β-hemihydrate at its artificial ageing process.

Topochemical or the mixed mechanism of hydration of gypsum binder takes place at a relative humidity of 60 and 80%. The innersolution mechanism of hydration takes place at a relative humidity of 100%. These results are in good agreement with the results of Vyrodov I.P. [2] and Kapranov V.V. [4].

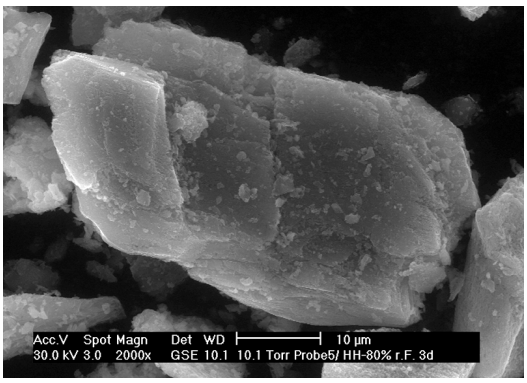
Water is in liquid state in ultrafine pores (cracks of calcium sulfate hemihydrate) at a relative humidity less than 80%, the phenomenon of capillary condensation takes place in large pores (more than a few diameters of the molecule).

The evidence for different mechanisms of hydration of hemihydrate at different conditions of the artificial ageing process is different morphology and particle size of calcium sulfate dihydrate (Fig. 3).

a) at a relative humidity of 60%



b) at a relative humidity of 80%



c) at a relative humidity of 100%

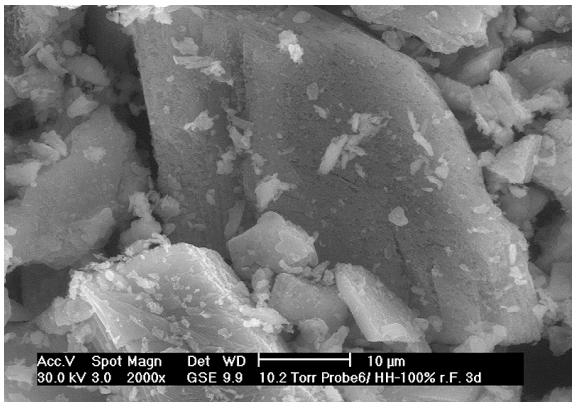


Fig. 3. Microstructure of gypsum binder after the artificial ageing process

Ultrafine particles of gypsum dissolve in water which has been condensed on the particle surface at a relative humidity≥ 80 % (up to maximum relative humidity of 100%). The formed calcium cations and sulfate anions grow on the surface of larger particles. Thus, on the one hand the coarsening of the particles takes place and on the other hand, the improved crystalline lattices are formed because of the recrystallization process. The formation of modifications of calcium sulfate hydrate with different content of crystallization water and the dihydrate crystals of different morphology is possible, and it confirms the assumption of Ratinov V.B. [5]. Thus, coarsening of the particles and self-healing of crystal structure defects take place at the artificial ageing process of gypsum binder (Fig. 4), which is accompanied by the change of construction and technical properties of gypsum binders.

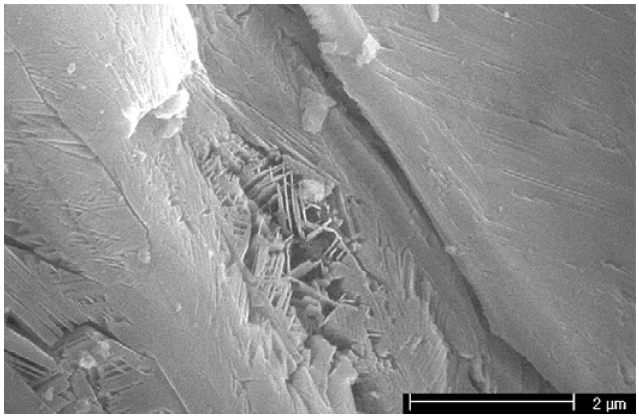


Fig. 4. Newgrowths of gypsum on the surface and in microcracks of particles of calcium sulfate hemihydrate

Not only the value of a relative humidity influences the properties of gypsum binders, but also the period of storage, i.e. the duration of the artificial ageing process. The earlier studies have shown that the specific surface of gypsum binders does not change after 14 days of the artificial ageing process. So the properties of gypsum binders after 3, 7 and 14 days of the artificial ageing process have been studied in that paper.

The structure of gypsum binder undergoes significant changes during the artificial ageing process. It is characterized by the change of its specific surface after the first 3 days of the artificial ageing (Fig. 5).

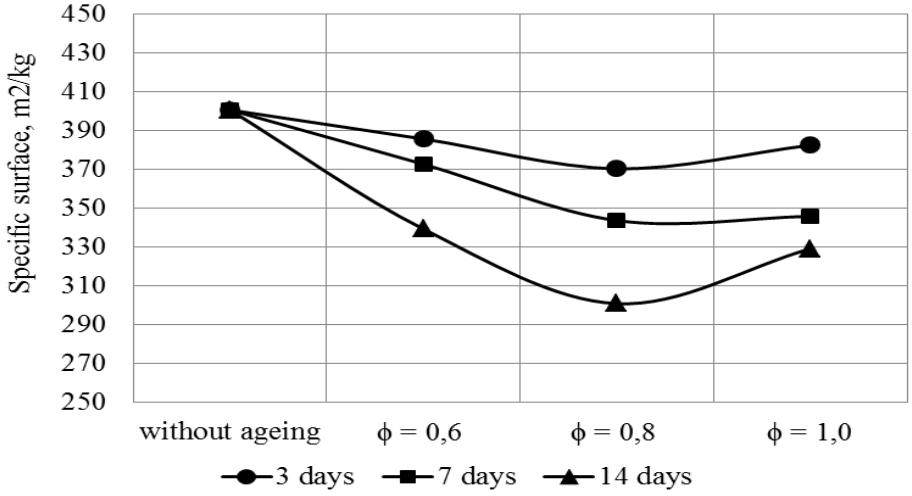


Fig. 5. Influence of the conditions and duration of the artificial ageing process on the specific surface of gypsum binder

As it is shown in the presented data, the specific surface has the least value, regardless of the binder storage duration at a relative humidity of 80%. It is connected with the change of the hydration mechanism discussed above.

The change of the specific surface leads to reduction of the water demand of gypsum binder (Table 1).

Table. 1 Change of water demand after the artificial ageing process of gypsum binder in various conditions

Water demand, %				
	without artificial ageing	3 d.	7 d.	14 d.
φ = 0,6	56	56	52	49
φ = 0,8		52	49	49
φ = 1,0		59	56	52

The rate of formation of calcium sulfate dihydrate increases at a relative humidity of 100%, so the increase and then the slight reduction of the water demand take place. Stepwise sorption takes place at a relative humidity of 80% and intermediate hydrates are formed, thereby the greater reduction of the water demand of binder takes place.

Anhydrite AIII is formed in the received gypsum binder at its calcination and it influences the properties of the binder. As a result of the artificial ageing process the soluble anhydrite transforms into calcium sulfate hemihydrate, resulting in the stabilization of gypsum binder properties (Table 1). The differential thermal analysis has shown that adsorption processes are accompanied by the phase transformation of soluble anhydrite to hemihydrate and then to dihydrate at a relative humidity≥ 80 %. These transformations take place to a lesser extent at a relative humidity of 60%.

Crystals of calcium sulfate dehydrate, which are formed during the artificial ageing process, not only heal the pores in initial β-hemihydrate, but they are centers of crystallization. Therefore, they affect the nature of hardening of gypsum binder and take part in the formation of the gypsum stone structure. As follows from the experimental data, which are shown in Table 2, the conditions of the artificial ageing process affect the mechanical properties of gypsum stone, and the maximum strength is achieved after 3 days of the artificial ageing process at a relative humidity of 80%.

Table. 2 Compressive strength (bending strength) of gypsum stone after the artificial ageing process, MPa

	without artificial ageing	3 days	7 days	14 days
φ = 0,6	4,1 (2,23)	4,72 (2,54)	4,83 (2,71)	4,41 (2,39)
φ = 0,8		5,07 (3,25)	4,64 (2,52)	4,37 (2,32)
φ = 1,0		4,59 (2,49)	4,51 (2,47)	4,2 (2,25)

The main influence on the strength of gypsum stone has its structure. Microstructure of gypsum stone after 3 days of the artificial ageing process at a relative humidity of 80% is shown in Fig. 6.

a) before artificial ageing process of binder

b) after artificial ageing process of binder

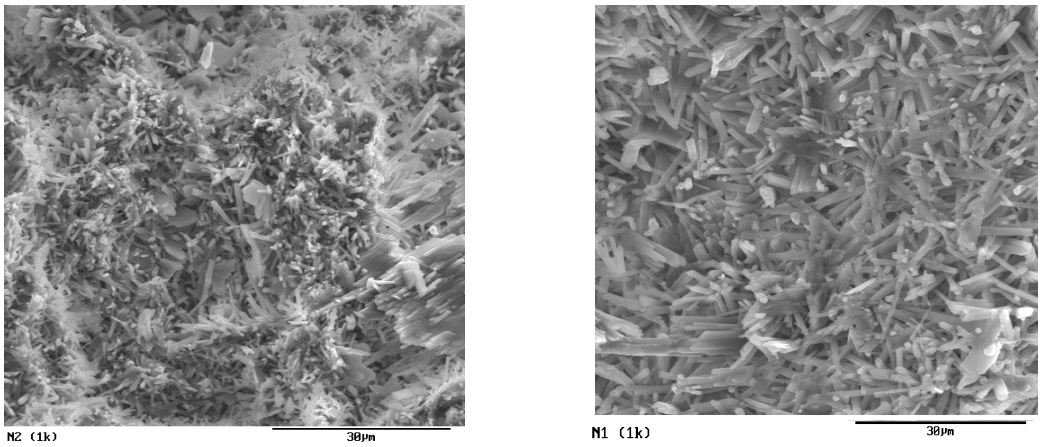


Fig. 6. Microstructure of gypsum stone before and after 3 days of the artificial ageing process at a relative humidity of 80%

As it is shown in Fig. 6, after 3 days of the artificial ageing process at a relative humidity of 80% crystals of the gypsum stone have become small, well formed with high crystal density. Thus, the increase of the gypsum stone strength after the artificial ageing process of gypsum binder has been explained by the change of its structure.

So, the conducted researches of the artificial ageing process of gypsum binders prove the perspective application of this technological conversion in the production of gypsum materials.

References

1. Garkavi M., Nekrasova S., Melchaeva O., Garkavi S., Fischer H.-B., Nowak S. Thermodynamic explanation of rational conditions of the "aging" of plaster binder. 18. ibausil. Internationale Baustofftagung. – Weimar, 2012. - P. 1-0741-0748

2. Vyrodov I.P. Prospects for the development of physical and chemical principles of hydration and formation of physical and mechanical properties of mineral binding systems / I.P. Vyrodov // Proceedings of the Krasnodar Polytechnic Institute. - 1979. - № 96. - P. 5-27

3. Butt Y.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binding materials / Ed. VV Timashev. - Moscow: Higher School, 1980. - 472 p.

4. Kapranov V.V. Mechanism of hardening of binding substances / V.V. Kapranov // Hydration and hardening of binding substances. - Lvov , 1981. - P. 92-95

5. Ratinov V.B., Zabezhinsky Ya.L., Rosenberg G.I. Mechanism of hardening of binding gypsum materials: Proceedings of SRI of reinforced concrete products and non-metallic materials. - 1957, Issue 1. - 138 p.

The authors

Dr.-Ing. Svetlana Nekrasova
Prof. Dr. Sc. Mikhail S. Garkavi
Dr.-Ing. Evgeniya Troshkina
Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Magnitogorsk State Technical University
Bauhaus - Universität Weimar
eMail: snek-mgn@mail.ru, mgarkavi@mail.ru

T. Schulz, E. Linß, H.-M. Ludwig

Stoffstrommodelle zum Gipshaushalt in Deutschland

Der Bausektor ist eines der Wirtschaftssektoren mit den größten Massenströmen in Deutschland. In Anbetracht der immer größer werdenden Bedeutung des Ressourcenschutzes in Europa und in Deutschland gewinnt auch das Recycling von Baustoffen an Priorität. Jährlich werden im Baugewerbe große Mengen an Baustoffen verbaut und damit verbunden ist gleichzeitig eine enorme Abfallmenge. Laut dem Monitoringbericht der Arbeitsgemeinschaft Kreislaufwirtschaft Bau [1] fielen im Jahr 2010 insgesamt 186,5 Mio. Tonnen mineralische Bauabfälle an, wovon 0,6 Mio. Tonnen Gipsabfälle darstellen.

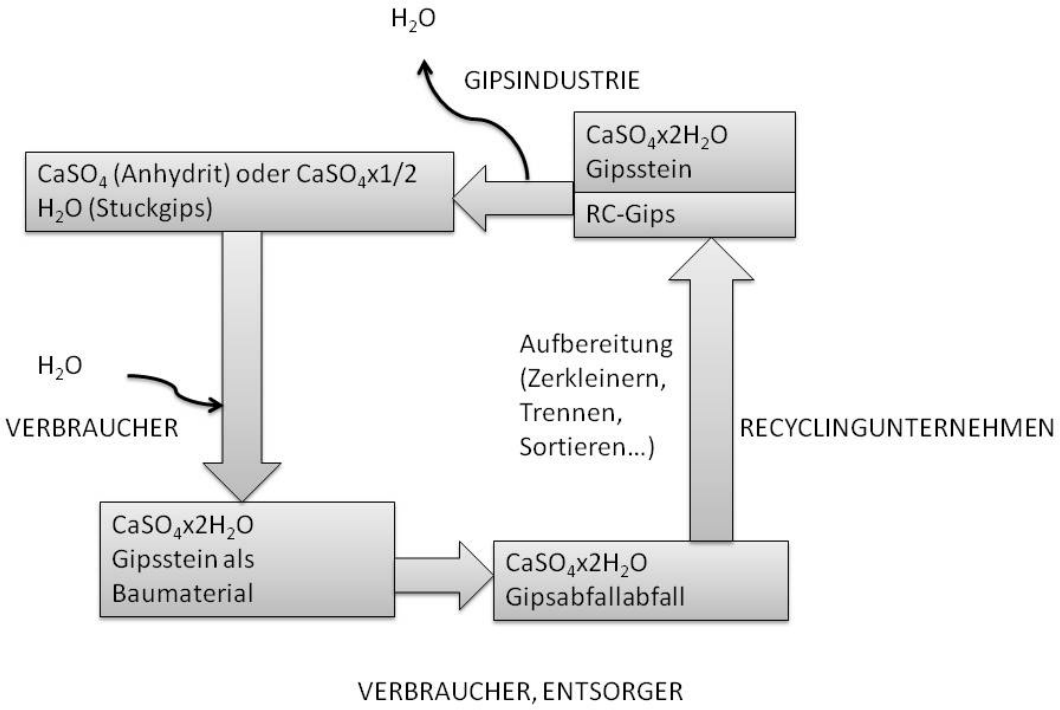


Abb. 1: Theoretischer Gipskreislauf

Gips ist ein Baustoff der sich naturgemäß immer wieder recyceln lässt, da er nach seinem Gebrauch immer wieder aufbereitet und neu verwendet werden kann (Abb. 1). Gegenüber anderen Baustoffen ist dies ein großer Vorteil. Das Recycling von Gips in Deutschland wird von Wirtschaft und Politik angestrebt und steht in den Startlöchern zur Umsetzung. Dazu hat der Bundesverband der Gipsindustrie e.V. eine Konzeption erarbeitet, in der zum einen die Aufgabenverteilung entlang des Recyclingweges klar

festgelegt und zum anderen die Qualitätsanforderungen an den aufbereiteten Gips genau definiert sind. Demnach ist die Abbruch- und Recyclingwirtschaft für die Aufbereitung der Gipsabfälle verantwortlich. Im Gegenzug ist die Gipsindustrie bereit RC-Gips anzunehmen. Um die Qualität der neuen Baustoffe aus RC-Material sicherzustellen, wurden Qualitätskriterien zur chemischen und physikalischen Beschaffenheit festgelegt. Aktuell sind die Produktionsstätten der Gipsindustrie in der Lage 150.000 t RC-Gips im Jahr zu verarbeiten [2].

Der jährliche Eintrag von Gips in den Bausektor ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. Mittlerweile liegt der Gipsverbrauch in Deutschland bei 9 Mio. Tonnen pro Jahr. Ein gewisser Teil, etwa 1,8 Mio. Tonnen, wird in der Zementindustrie als Abbinderegler verwendet und steht für das Recycling von Gips nicht mehr zur Verfügung und wird deshalb in den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt. Die Betrachtungen beziehen sich lediglich auf Gipsbaustoffe. In Abbildung 2 ist der jährliche Verbrauch an Gips dargestellt. Besonders der Anstieg der Produktion an Gipselementen und Gipsplatten in den letzten zwei Jahrzehnten wird hier deutlich.

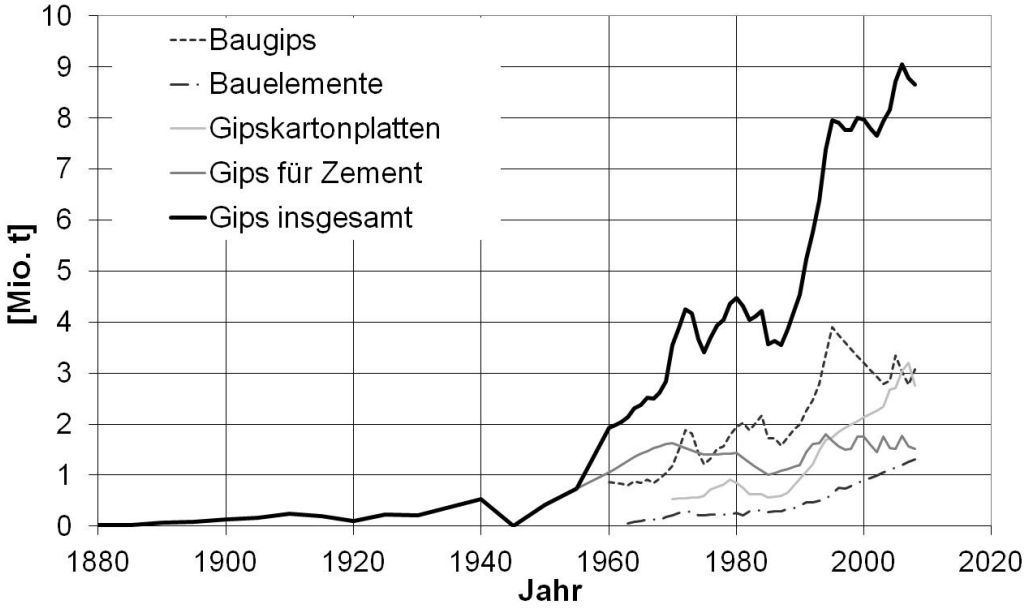


Abb. 2: Jährlicher Verbrauch an Gips in Deutschland

Die im Monitoring-Bericht [1] herausgegebene Zahl für die Gipsabfallstoffe beschreibt die Gipsabfälle, die getrennt in Containern gesammelt und entsorgt wurden. Meist handelt es sich dabei um Gipskartonplatten. Jedoch finden sich auch in Baustellenabfällen und Bauschutt enorme Massen an Gips wieder. Um abschätzen zu können, mit welchen Mengen an Gips im Abfallstrom tatsächlich zu rechnen ist, wurden innerhalb eines Forschungsprojektes im Jahr 2011 [10] mittels unterschiedlicher Herangehensweisen Abschätzungen vorgenommen und in den letzten Jahren

weiterentwickelt. Mittels drei verschiedener Ansätze (OUTPUT-, BOTTOM-UP- und TOP-DOWN-Ansatz) mit unterschiedlicher Datenbasis wurden Berechnungen durchgeführt.

OUTPUT-Ansatz

Ausgangspunkt dieses Ansatzes sind Statistiken zum Abfallaufkommen und deren stoffliche Zusammensetzungen. Für die Betrachtungen wurden die Statistik über das Abfallaufkommen in der Bundesrepublik Deutschland [1] (Abb. 3) und eine Vielzahl an der Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung der Bauhaus-Universität Weimar gesammelte Daten zur stofflichen Zusammensetzung von mineralischen Abfällen herangezogen [3], [4], [5] und [6].

Für die Ermittlung der Gipsmengen im Abfallstrom wurden folgende Annahmen getroffen:

- Gipsanteil im Bodenaushub: 0 M.-%
- Gipsanteil im Straßenaufbruch auf Bitumenbasis: 0 M.-%
- Gipsanteil in Baustellenabfällen: 7,1-11,4 M.-%
- Gipsanteil im Bauschutt aus Mauerwerk- und Betonbruch 0-7,6 M.-%
- Bauabfälle auf Gipsbasis: 76,9-98,1 M.-%.

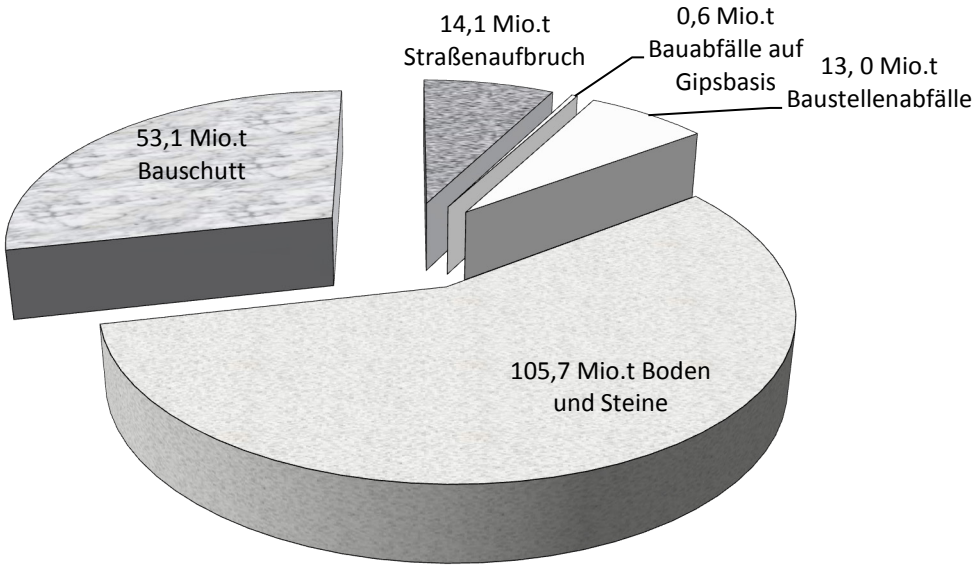


Abb. 3: Abfallaufkommen in Deutschland 2010 [1]

Es ergeben sich Gipsmengen im Abfallstrom für das Jahr 2010 von 1,9 bis 6,1 Mio. Tonnen (Tab. 1).

Tab.: 1: Ergebnisse des OUTPUT-Ansatzes

	Boden-aushub	Straßen-aufbruch	Bauschutt	Baustellen-abfälle	Bauabfälle auf Gipsbasis
Aufkommen [Mio. t]	105,7	14,1	53,10	13,0	0,60
Gipsanteil [%]	0	0,00	0,9	7,1	76,9
Gipsanteil [Mio. t]	0	0,00	0,48	0,92	0,46
gesamt Gips [Mio. t]:		**1,9**	(mit Minimalwerten berechnet)		
Gipsanteil [%]	0	0,00	7,60	11,4	98,1
Gipsanteil [Mio. t]	0	0,00	4,03	1,48	0,59
gesamt Gips [Mio. t]:		**6,1**	(mit Maximalwerten berechnet)		

BOTTOM-UP-Ansatz

Eine weitere Herangehensweise, die Gipsmenge im Abfallstrom zu ermitteln, ist der sogenannte BOTTOM-UP-Ansatz. Anhand der stofflichen Zusammensetzung der Gebäude im Bestand und der Neubauten werden die Abfallmengen abgeschätzt. Dazu sind eine Reihe weiterer Daten notwendig. Unter Anderem ist die Altersstruktur des Gebäudebestandes, die Lebensdauer der Gebäude und der Gipsbaustoffe erforderlich. Die Datenlage zum Gebäudebestand in Deutschland ist eher spärlich, sodass sich dieser Ansatz auf eine Reihe von Annahmen stützt. Ausgehend von den Angaben des statistischen Bundesamtes zu Wohn- und Nutzflächen (Tab. 2) wurden die Berechnungen durchgeführt. [7]

Tab. 2: Statistische Daten zum Neubau Bestand und Abgang von Gebäuden [7]

	Wohnfläche	Nutzfläche	Wohnfläche u. Nutzfläche
Neubau [Mio. m²]	19,0	32,8	51,8
Bestand [Mio. m²]	3496,4	4049,8 [1]	7546,2 [1]
Abgang [Mio. m²]	2,0	7,1	9,1

[1] Annahmen basierend auf Interpolation der gegebenen Daten

Es wurden eine Reihe von Datensätze zu Datensammlungen für Wohngebäude ausgewertet und mit Werten aus der Literatur verglichen. In [8] wurden Baustoffmassen über 2,55 t/m² Wohnfläche beschrieben. Ausgehend von 1,5 bis 3 M.-% Gips in Wohngebäuden, kommt man auf Werte von 0,04 bis 0,08 t Gips pro m² Wohnfläche. Unter der Annahme, dass 1/3 des Gebäudebestandes diesem Gipsniveau entspricht, wurden die Berechnungen durchgeführt. Berücksichtigt wurden die Lebensdauern der Gipsprodukte und Modernisierungsarbeiten. Unberücksichtigt blieben die

Abfallmengen durch Verschnitt. Außerdem wurde nicht zwischen Wohn- und Nichtwohngebäuden unterschieden und vom gleichen Gipsniveau ausgegangen.

Als Beispiel für mehrere Herangehensweisen mittels BOTTOM-UP-Ansatzes soll folgender näher beschrieben werden. Der Output aus dem Bauwesen wurde mit Hilfe nachstehender Gleichung ermittelt:

$$G_O[t] = \beta\left(\alpha[t/m^2]\cdot A[m^2] + \alpha[t/m^2]\cdot\frac{1[a]}{T[a]}\cdot B[m^2]\right)$$

- G_O [t] entstehende Gipsmenge für den Output
- G_I [t] entstehende Gipsmenge für den Input
- α [t/m²] spezifischer Gipsanteil
- β Anteil der Gebäude mit α am Bestand
- B [m²] Bestand
- A [m²] Abgang
- T [a] Mittlere Lebensdauer

Bei einer angenommenen Lebensdauer der Gipsprodukte von 30 Jahren erhält man Gipsabfallmengen von 3,5 bis 7,0 Mio. Tonnen im Jahr 2010.

Tab. 3: Ergebnisse des BOTTOM-UP-Ansatzes

α	β	Output [Mio. t/a]
0,04	0,33	3,5
0,08	0,33	7,0

TOP-DOWN-Ansatz

Der TOP-DOWN-Ansatz ist eine Methode zur Berechnung des Stoffflusses von „oben“ nach „unten“. Grundlage für diesen Berechnungsansatz sind Produktionsdaten für Gips und Gipsprodukte (siehe Abb. 2). Zur Vereinfachung des Berechnungsmodells wurden die Gipsbaustoffe in folgende zwei Hauptgruppen unterteilt: Baugipse (z.B. Estriche und Putze) und in Gipsplatten (z.B. Gipskarton, Gipsfaserplatten, Vollgipsplatten).

Geht man davon aus, dass das was in das Stofflager fließt, auch gleichmäßig wieder hinaus fließt, so entsteht - nur zeitversetzt - die gleiche Kurve wie die des Inputstroms (Abb. 2) auch für den Outputstrom. Das bedeutet, bei einer Lebensdauer der Gipsprodukte von zum Beispiel ca. 30 Jahren erhält man für das Jahr 2010 den Inputwert von 1980. Das wären 2,7 Mio. Tonnen Gips. Dieser Wert bietet eine gewisse

Orientierung für das derzeitige Abfallaufkommen. Jedoch sind Verschnitt beim Einbau oder auch die Möglichkeit des schnelleren oder verlangsamten Ablebens der Gipsprodukte nicht berücksichtigt.

Deshalb wurde nach einem vereinfachten Lebensdauermodell nach Goerg [9] der Abfall für das Jahr 2010 abgeschätzt. Das Ausfallverhalten der Gipsprodukte wurde als weibullverteilt angenommen. Die charakteristische Lebensdauer wurde in Anlehnung aus der Literatur für Baugips mit 35 Jahren und Gipsplatten mit 40 Jahren angenommen [8]. Weiterhin wurde von einem gleichbleibenden Gipsverbrauch ab dem Jahr 2008 ausgegangen. In den Abbildungen 4 und 5 sind Diagramme dargestellt, die die Berechnungen der Gipsabfälle für das Jahr 2010 zeigen. Die Dichtefunktionen zeigt die Menge der Abfälle aus den jeweiligen Jahren. Die Summe ergibt die Gesamtmenge der jeweiligen Gipsbaustoffe für das Jahr 2010. Für 2010 ergibt sich ein Gipsplattenaustrag von fast 1,0 Mio. Tonnen und für den Baugips etwa 2,5 Mio. Tonnen, sodass man insgesamt von etwa 3,5 Mio. Tonnen Gips im Abfallstrom ausgehen kann.

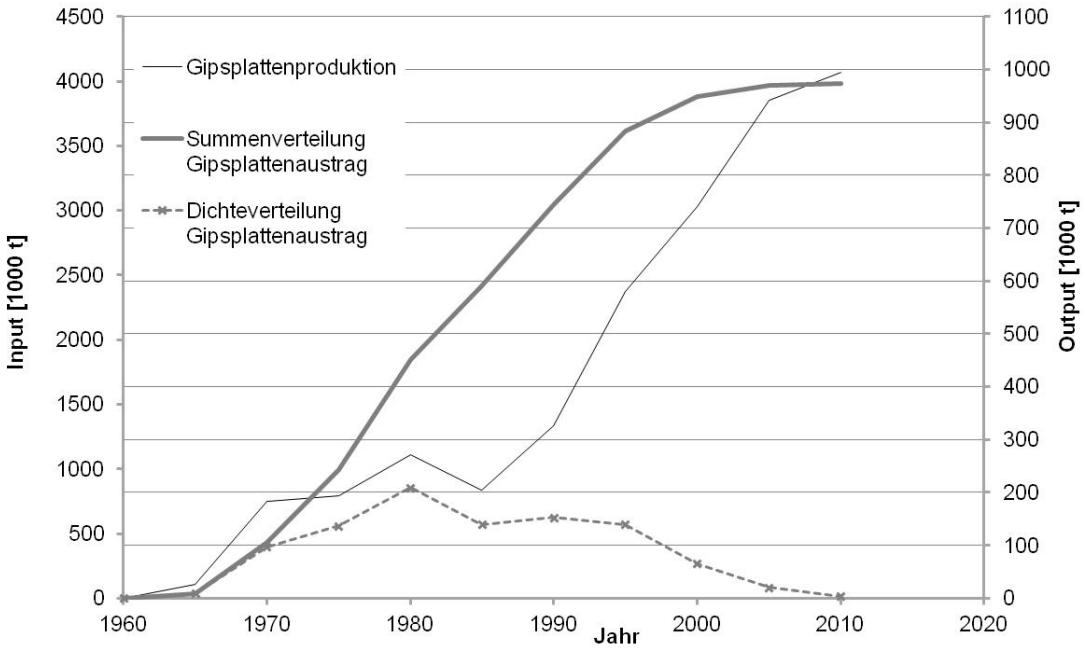


Abb. 4: Berechneter Gipsplattenaustrag 2010

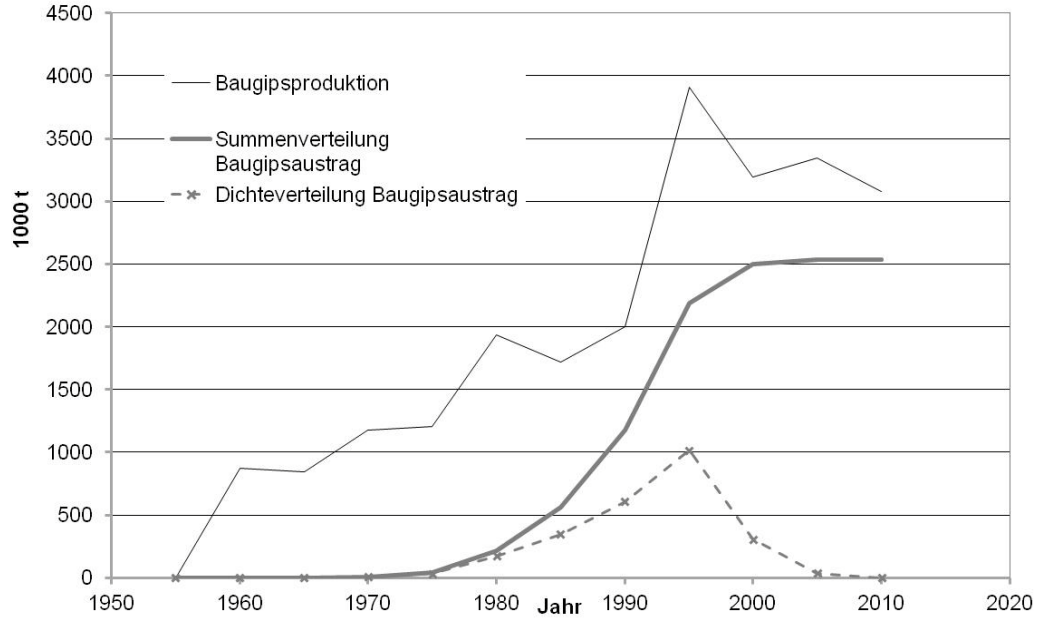


Abb. 5: Berechneter Baugipsaustrag 2010

Prognose für den Anfall von Gips als Abfallstoff

Analog zu den Berechnungen des TOP-DOWN-Ansatzes wurden für die Jahre 2000 bis 2050 die Gipsabfallmengen abgeschätzt. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Prognoserechnung. Zu sehen ist ein deutlicher Anstieg der Gipsplattenabfälle in den kommenden Jahren. Insgesamt sind im Jahr 2050 über 7 Mio. Tonnen Gipsabfälle zu erwarten. Zurzeit überwiegt der Gipsabfall durch Baugips. Jedoch steigt der Abfall durch Gipsplatten enorm an.

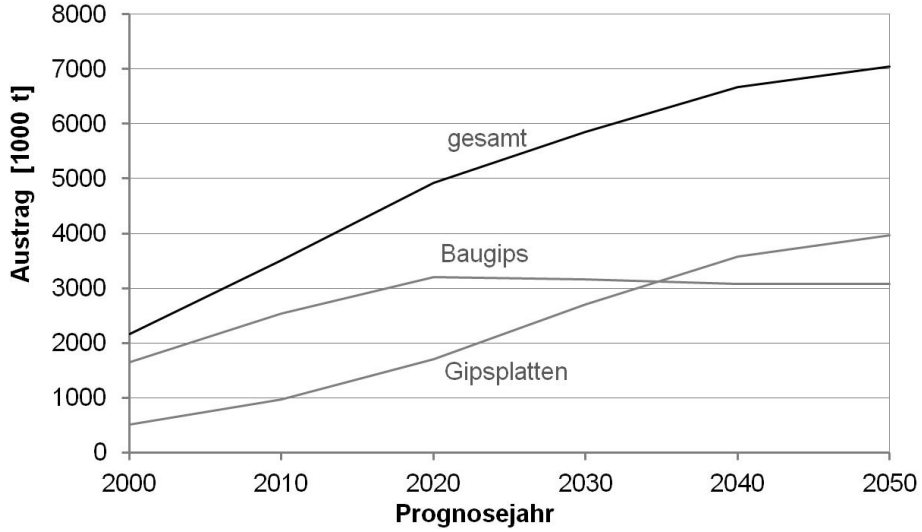


Abb. 6: Prognostizierte Gipsaufkommen für die Jahre 2000 bis 2050

Zusammenfassung und Ausblick

Laut statistischem Bundesamt fließen derzeit ca. 7 Mio. Tonnen Gips in Form von Gipsbaustoffen jährlich ins Bauwesen. Mit Hilfe drei verschiedener Ansätze wurde der Gips im Abfallstrom für das Jahr 2010 abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt. Berechnet wurden Mengen von derzeit 1,9 bis 7 Mio. Tonnen Gipsabfälle pro Jahr. Die Tendenz ist steigend.

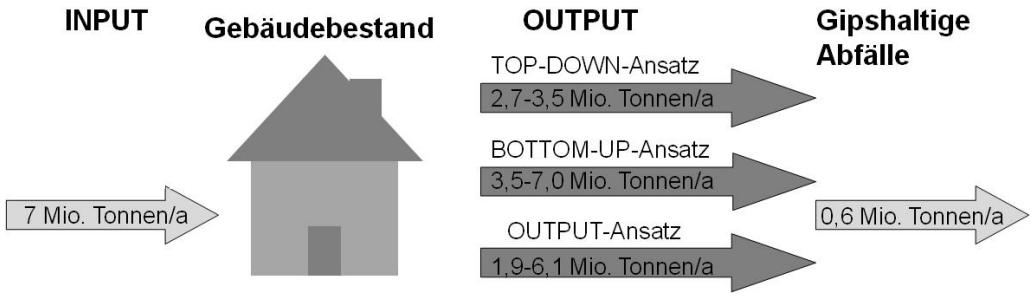


Abb. 7: Ergebnisse der drei verschiedenen Berechnungsansätze für die Berechnung der Gipsabfälle im Bauwesen im Jahr 2010

Prinzipiell lässt sich feststellen, dass der Anteil an Gipshaltigen Abfällen nur ein Bruchteil von den tatsächlichen Gipsabfallmengen im Abfallstrom ausmacht. Es könnten bei guter Sortierung bedeutend mehr sein. Dieser Fakt stellt eine große Herausforderung für die Unternehmen des Baustoffrecyclings dar. Ein selektiver Abbruch und die Entwicklung von Aufbereitungs- und Sortierverfahren, die einerseits in der Lage sind den Gips als Störstoff aus dem Bauschutt zu entfernen und andererseits der Gipsindustrie ein gut sortiertes RC-Gipsprodukt zur Verfügung stellen kann, sind unbedingte Voraussetzung.

Gipsabfallstoffe stehen heute und in Zukunft als Sekundärrohstoff für die Recycling- und Gipsindustrie in vielversprechenden Mengen zur Verfügung. Mit einer Aufnahmekapazität der Gipsindustrie des Bundesverbands der Gipsindustrie e.V. von 150.000 Tonnen pro Jahr ist ein guter Anfang für das Gipsrecycling gemacht und hat in Anbetracht der zu erwartenden Abfallströme ein hohes Potential zum Ausbau.

Literatur

[1] Arbeitsgemeinschaft Kreislaufwirtschaft Bau. 2013. Mineralische Bauabfälle Monitoring 2010, Berlin: KWB

[2] Bundesverband der Gipsindustrie e.V., Konzeption zum Gipsrecycling, 2013

[3] Winkler, Antje; Herstellung von Baustoffen aus Baurestmassen; Erstellung eines ganzheitlichen Konzepts zur Wiederverwertung von Mauerwerksabbruch in zementgebundenen Systemen; Aachen 2001

[4] Müller, A.; Schnellert, T.; Kehr, K.; Gips im Griff; Gipsbestandteile in Betonrezyklaten – Herkunft, Auswirkungen und Abtrennung mittels Setztechnik, Teil 1; AT Technical Solutions; Juni 2010

[5] Seifert, G.; Müller, A.: Zwischenbericht: Raumstabile RC-Baustoffe; AiF-Projekt; 2010

[6] Müller, A.; Linß, E.: Qualitätsparameter von Recyclingbaustoffen. Vortrag zur Fachtagung R'10, Weimar, 22. und 23.9.2010

[7] Statistisches Jahrbuch 2010 für die Bundesrepublik Deutschland, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden; 2010

[8] Arendt, M.; Kreislaufwirtschaft im Baubereich: Steuerung zukünftiger Stoffströme am Beispiel Gips; Dissertation; 2000

[9] Görg, Horst; Entwicklung eines Prognosemodells für Bauabfälle als Baustein von Stoffstrombetrachtungen zur Kreislaufwirtschaft im Bauwesen; Schriftenreihe WAR 98; Darmstadt 1997

[10] Karin Weimann; Jan Matyschik; Christian Adam; Tabea Schulz; Elske Linß; Anette Müller: Optimierung des Rückbaus/Abbruchs von Gebäuden zur Rückgewinnung und Aufbereitung von Baustoffen unter Schadstoffentfrachtung (insbes. Sulfat) des RC-Materials sowie ökobilanzieller Vergleich von Primär- und Sekundärrohstoffeinsatz inkl. Wiederverwertung. Förderkennzeichen UFOPLAN 3709 33 317; Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin, Bauhaus-Universität Weimar, 2011

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Wasseraufnahme und Abgabe im Gipssteingefüge

Abstract

Die Wasseraufnahme und Wasserabgabe spielt im Gipssteingefüge eine große Rolle. Sie beeinflusst die Belegereife von Estrichen, die Zyklusabfolge bei Keramikformen aus Gips sowie das durch Stuck oder Gipsputz beeinflusste Raumklima maßgeblich.
Um diesen Vorgang der Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe näher zu untersuchen wurden Gipsprobekörper verschiedener Kristallmorphologien bei unterschiedlichen Luftfeuchten bzw. in Wasser gelagert und die Wasseraufnahme bestimmt. Mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurde die Porosität der Proben gemessen und das Gefüge mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie betrachtet.
Ein Lösungseffekt tritt nur vom Rand der Proben ausgehend auf.
Die Wasserabgabe wurde abschließend mit Hilfe der Dilatometrie isotherm verfolgt.
Bei der Wasserlagerung treten Umkristallisationseffekte auf.
So konnte gezeigt werden, dass die Wasserabgabe eine deutliche Volumenänderung zur Folge hatte und die Wasseraufnahme stark von der Porenradienverteilung abhängt, welche ihrerseits im Wesentlichen von dem Kristallgefüge der Gipskristalle abhängt.

Einleitung und Experimentelles

Das Wasseraufnahmevermögen von Gipsstein ist für technische Anwendungen von besonderem Interesse, weil dadurch viele verschiedene Bereiche betroffen sind. Wie in einem gesonderten Beitrag beschrieben wird, wird unter anderem die Festigkeit von Gipsstein durch die aufgenommene Wassermenge deutlich beeinflusst. Gipsstein trägt zu einem angenehmen Raumklima bei, weil Luftfeuchteunterschiede durch eine Wasseraufnahme bzw. Abgabe ausgeglichen werden können. Im Formenbau beim keramischen Schlickerguss ist das Wasseraufnahmevermögen der verwendeten Form maßgeblich für die Dicke des gebildeten Scherbens verantwortlich. Nicht zuletzt wird auch die Belegereife von Estrichen letztlich über das Wasserabgabevermögen des Estrichs bestimmt, weil überschüssiges Anmachwasser aus dem Baustoff abgegeben werden muss.

Aus diesem Grunde wurde der Zusammenhang zwischen Wasseraufnahmevermögen und Kristallmorphologie der Dihydratkristalle im Gipsstein näher untersucht. Hierzu wurden Probekörper aus verschiedenen technischen Halbhydraten z.B. aus Bauanwendungen oder aus dem Formenbau hergestellt. Der Wasser/Bindemittelwert wurde über die Verarbeitbarkeit eingestellt oder der vom Hersteller empfohlene verwendet. Es wurden Probekörper der Maße 15mm * 15mm * 60mm, in Formen zu jeweils drei hergestellt. Aufgrund des teilweise schnellen Abbindens von Gipsbindern und der kurzen Verarbeitungszeit wurden für alle Formen eigene Mischungen vom

selben Mitarbeiter hintereinander in einem Vakuumrührgerät angerührt. Die einzelnen Chargen wurden gemischt und im 35°C Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurden die einzelnen Proben statistisch auf die verschiedenen Lagerungsarten verteilt (je drei Prüfkörper). Die Proben wurden weiter im Trockenschrank als Referenz, bei 50%, 75% und 98% Luftfeuchte sowie in entionisiertem Wasser und in gesättigter Gipslösung gelagert. Die Proben wurden in regelmäßigen Zeitabständen gewogen und nach Erreichen der Gewichtskonstanz durch eine Biegezugfestigkeitsmessung geteilt. Die Ergebnisse des Wasseraufnahmeversuchs sind in der Tabelle 1 dargestellt, wobei die Wasseraufnahmewerte im Wasser und in der Gipslösung im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ausgefallen sind.

Tabelle 1: Wasseraufnahme in Massenprozent in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit

	LF 50%	LF 75%	LF 98%	Wasser
G1	0,03	0,15	1,57	12,10
G2	0,06	0,16	0,91	11,35
G3	0,03	0,10	0,49	12,92
G4	0,02	0,09	0,64	9,98

Um einen Eindruck von der Morphologie der einzelnen Gipskristalle im Gefüge zu bekommen wurde das Abbinden der einzelnen Proben unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen diese Ergebnisse.

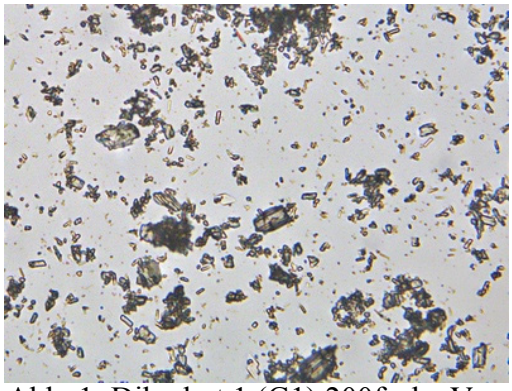


Abb. 1: Dihydrat 1 (G1) 200fache Vergr.

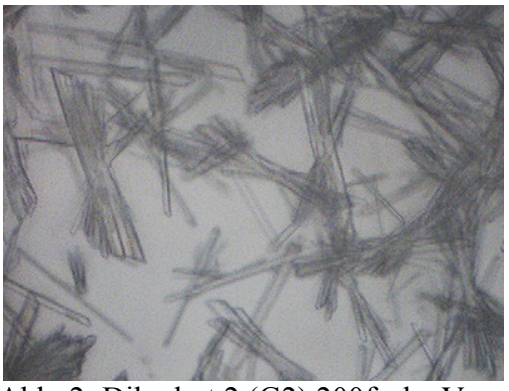


Abb. 2: Dihydrat 2 (G2) 200fache Vergr.

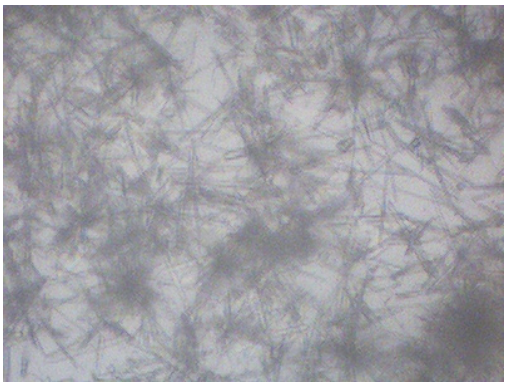


Abb. 3: Dihydrat 3 (G3) 200fache Vergr.

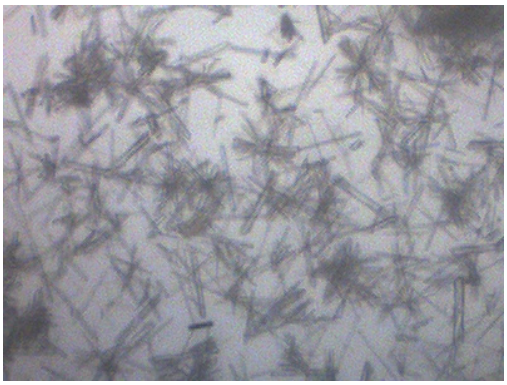


Abb. 4: Dihydrat 4 (G4) 200fache Vergr.

Eine Hälfte der Probe wurde für die Untersuchungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie zerkleinert. Die Porenradienverteilungen sind in Tabelle 2 zu sehen. Es ist ein Zusammenhang zwischen der Wasseraufnahme und der Porosität erkennbar.

Tabelle 2: Porenradienverteilung der Proben bei Lagerung in Gipslösung

	Porenbereich (10 µm - 220 µm) [Vol. %]	Porenbereich (0,03 µm - 10 µm) [Vol. %]	Porenbereich (0,002 µm - 0,03 µm) [Vol.%]	Mittlerer Porenradius	Porosität [Vol.-%]
G1	2,56	25,47	0,17	0,816	28,2
G2	2,31	20,83	0,33	0,523	23,47
G3	2,35	25,06	0,31	0,429	27,72
G4	2,92	21,12	1,03	0,614	25,08

Die Bruchstellen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um einen Eindruck über mögliche Gefügeveränderungen zu gewinnen. Als Beispiel werden in den Abbildungen 5 bis 12 die Ergebnisse der im Trockenschrank, bei 98% Luftfeuchte, in Wasser und in Gipslösung gelagerten Gipssteine 1 und 2 verglichen.
Auffällig ist, dass bei der Lagerung in Gipslösung eine Sekundärkristallisation beobachtet wird, die je nach Kristallgefüge eine leichte Verbesserung oder Verschlechterung der Festigkeitswerte erklären kann. Die Feuchtelagerungen führen zu einer leichten Abrundung der Kanten an Kristallen. Eine Umkristallisation ist also in den betrachteten Fällen zu erwarten und die Geschwindigkeit dieses Vorgangs hängt mit dem Durchfeuchtungsgrad zusammen.

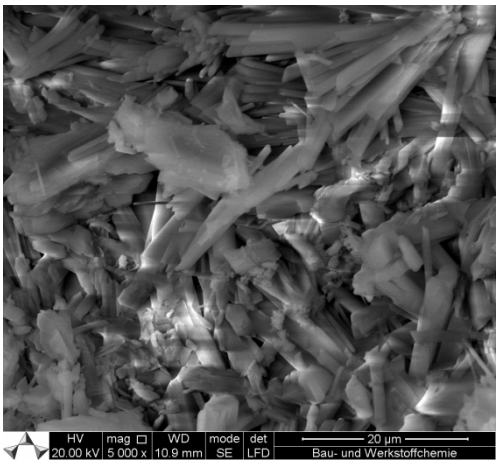


Abb. 5: G1 trocken

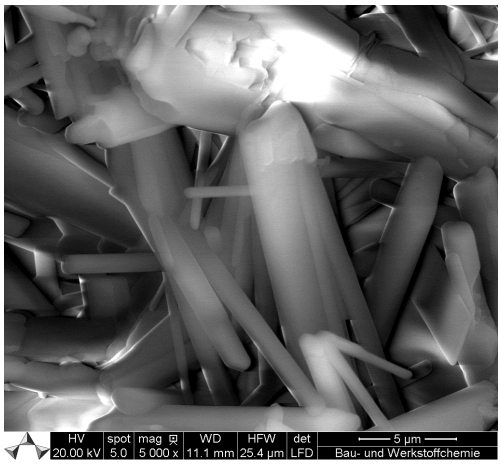


Abb. 6: G1 98% Luftfeuchte

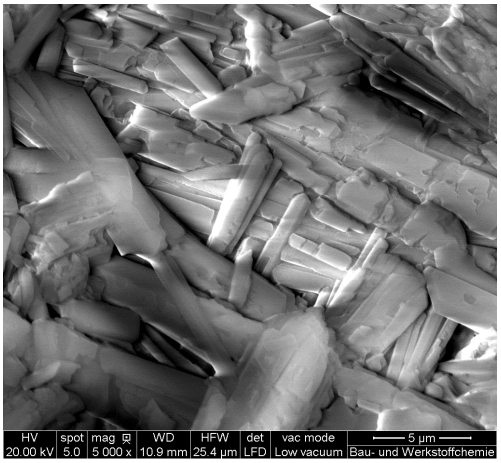


Abb. 7: G1 Wasserlagerung

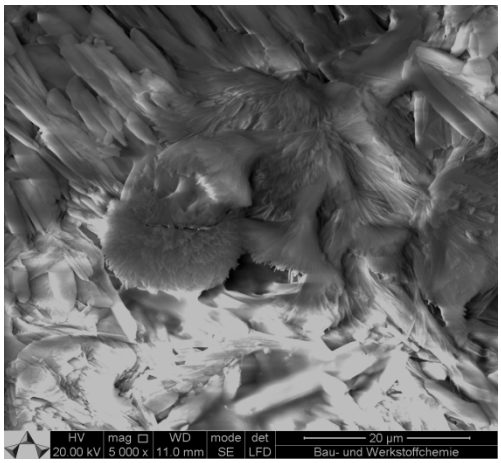


Abb. 8: G1 Gipslösung

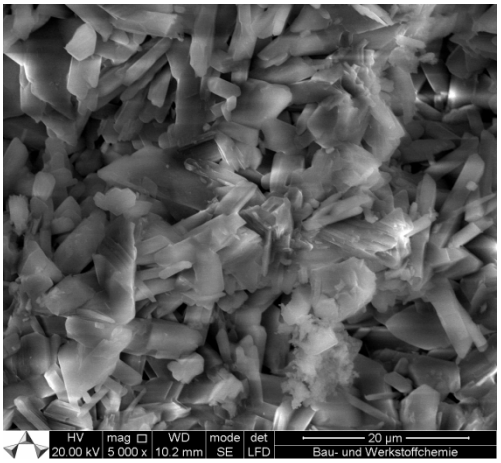


Abb. 9: G2 trocken

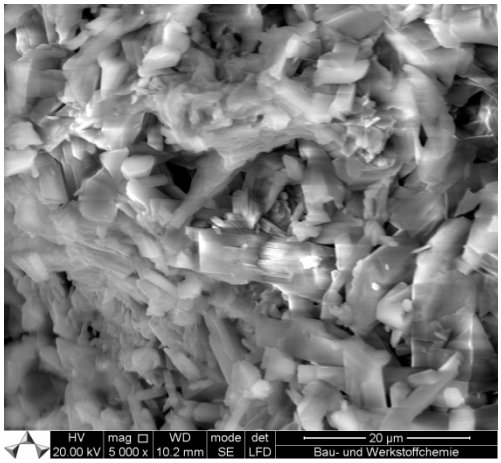


Abb. 10: G2 98% Luftfeuchte

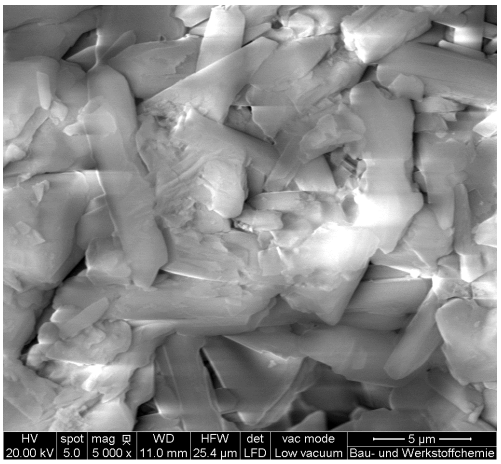


Abb. 11: G2 Wasserlagerung

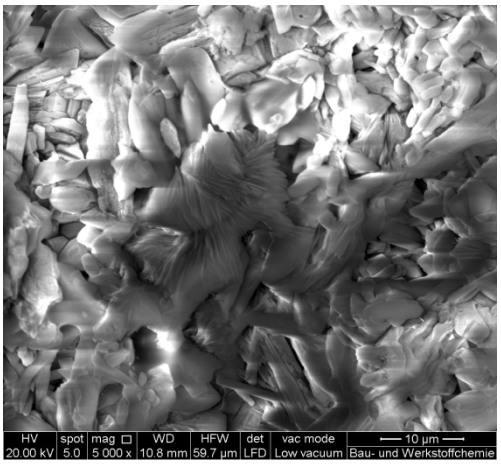


Abb. 12: G2 Gipslösung

Die Wasserabgabe wurde an nassgelagerten Proben gemessen. Diese Proben wurden bei der Herstellung der Lagerungsproben zusätzlich erzeugt. Zu diesem Zweck wurde die Spitze einer Einwegpipette entfernt und die restliche Pipette mit Halbhydratsuspension gefüllt. Nach Reaktionsende wurden die restliche Kunststoffpipette entfernt und die Probe auf 20mm Länge gekürzt. Nachdem die Enden dieser Probe planparallel gefeilt worden waren wurde sie in Wasser gelagert. Zur Messung wurde die Probe direkt aus dem Lagerbehälter in ein Dilatometer eingebracht. Mit Hilfe des Dilatometers wurde die Längenänderung der Probe bei Trocknen über ca. 4000 Minuten aufgezeichnet.
Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 zu sehen. Je kleiner die Kristalle und je geringer die Verzweigungsdichte umso größer die Schrumpfung der Proben bei Trocknen. Nach 4000 Minuten ist die Wasserabgabe in allen Fällen weitgehend abgeschlossen.

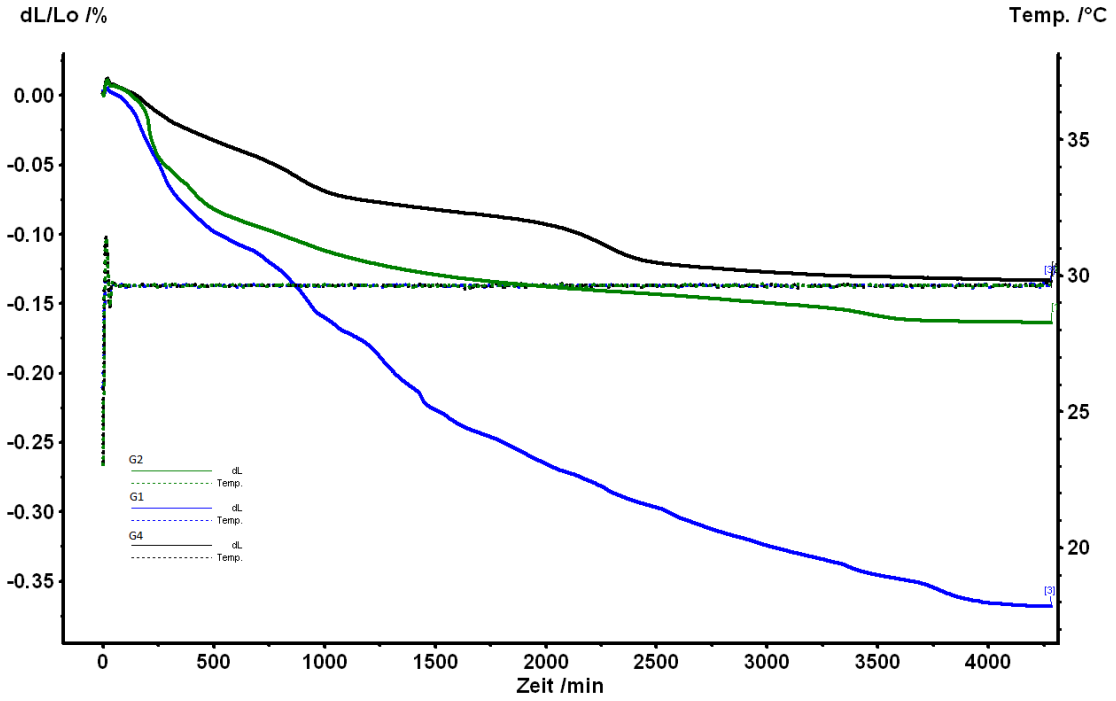


Abbildung 13: Wasserabgabe von Gipsstein mittels Dilatometrie

Zusammenfassung

Die in diesem Beitrag beschriebene Arbeit diente auch als Vorarbeit zur Untersuchung der Festigkeitsänderung bei Durchfeuchtung von Gipsbaustoffen.
Die Wasseraufnahme hängt von der Porosität ab, diese wiederrum von der Morphologie der Gipskristalle im Gipsstein und dem Wasser/Bindemittelwert bestimmt wird.
Wird das entionisierte Wasser mehrfach getauscht, so wird deutlich, dass ein Lösungseffekt vom Rand her eintritt.
Die Wasserabgabe kann mit Hilfe der Dilatometrie gut verfolgt werden und ist nach etwa 4000 Minuten abgeschlossen. Der Vorgang wird unter Anderem von der Kristallmorphologie und der Porosität bestimmt.

Verfasser

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Sakalli, Yilmaz; Trettin, Reinhard

Probenpräparation zur rasterelektronenmikroskopischen Beobachtung der Hydratation von Halbhydrat

Abstract:

Durch die ESEM-Technologie ist es möglich Wasser auf Proben im REM einzukondensieren. Es ist allerdings nicht möglich durch das Wasser zu schauen. Eine echte in situ Messung ist somit nicht möglich. Das Wasser muss vor der Aufnahme von Bildern verdampft werden. Es hat sich gezeigt, dass im Vergleich mit anderen Techniken eine zu schnelle Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird. Die Gründe für dieses Phänomen wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen näher betrachtet.
Bei den in der ESEM-Technik gemessenen Proben können Gipskristalle verschiedener Generationen nachgewiesen werden. Diese konnten bei keiner der anderen Techniken gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass bei jedem Verdampfen von Wasser die Ionenkonzentration in der Reaktionslösung deutlich ansteigt, damit den Ostwald-Miers-Bereich deutlich überschreitet und neue Keime bildet. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Keimdichte und somit zu einer Beschleunigung der Reaktion. Außerdem wird jedes Mal reines Wasser einkondensiert, in dem keine Ionen gelöst sind. Der Konzentrationsgradient ist demnach größer und die Lösungsgeschwindigkeit höher, somit lässt sich ebenfalls die beobachtete Reaktionsbeschleunigung erklären.
Außerdem werden sehr kleine Kristalle mit dem REM sichtbar, wodurch eine Reaktion subjektiv schneller erscheint.
Es wurde ein alternatives Präparationsverfahren entwickelt, bei dem die Proben außerhalb des Gerätes vorbereitet werden und bei denen die oben genannten Artefakte nicht auftreten.

Einleitung:

Ein großer Nachteil der Rasterelektronenmikroskopie bei der Beobachtung von Hydratationsprozessen war es seit jeher, dass die Proben trocken und leitfähig sein mussten. Durch die Entwicklung der ESEM-Technik wurde es möglich bei erhöhter Luftfeuchte zu messen und auf das Sputtern zu verzichten. Es ist zwar möglich Wasser auf eine Probe einzukondensieren bzw. zu verdampfen aber es ist noch nicht möglich durch eine Wasserschicht zu schauen. Um nun die Hydratation von Halbhydrat zu untersuchen wurde zunächst eine Probe Halbhydrat auf einem Peltiertisch in das Rasterelektronenmikroskop gegeben. Danach wurden zunächst Bilder der nicht reagierten Probe aufgenommen und dann darauf Wasser einkondensiert. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde das Wasser wieder verdampft und erneut Bilder aufgenommen. Danach wurde erneut darauf Wasser einkondensiert und das Verfahren mehrfach wiederholt. Bei diesem Vorgehen wurden Reaktionszeiten gemessen die wesentlich über denen lagen, die mit anderen Techniken gemessen wurden. Als alternative Messtechniken wurden Wärmeflusskalorimetrie, *in situ* Ultraschalltechnik,

Lichtmikroskopie und Ionenchromatographie herangezogen. Die Ergebnisse werden in einem gesonderten Beitrag zur Keimbildung gezeigt. Mit der Wärmeflusskalorimetrie wurde die Kinetik der Reaktion gemessen. Mit der *in situ* Ultraschalltechnik wurde die Festigkeitsentwicklung beobachtet, mit der Ionenchromatographie die Zusammensetzung der Lösungsphase und mit der Lichtmikroskopie der Kristallisationsprozess *in situ* betrachtet. Alle diese Methoden führten zu vergleichbaren Reaktionszeiten, einzig mit der beschriebenen Vorgehensweise bei den ESEM-Untersuchungen wurden wesentlich schnellere Reaktionszeiten gemessen. Bei näherer Betrachtung finden sich nur bei den ESEM-Bildern Kristalle verschiedener Generationen (vergl. Abb. 1-4).

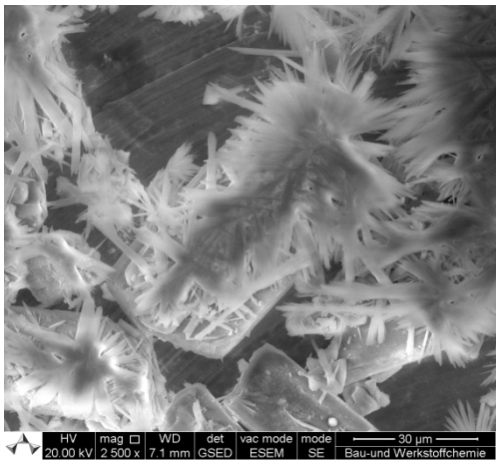


Abb. 1: Alpha-Halbhydrat 2,5 Minuten nach Einkondensieren des Wassers (1X)

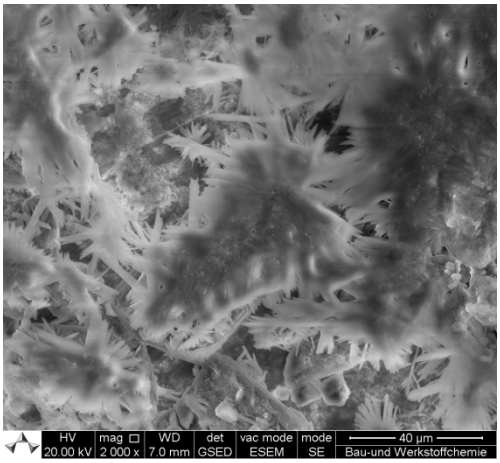


Abb. 2: Alpha-Halbhydrat 2,5+2,5 Minuten nach Einkondensieren des Wassers (2X)

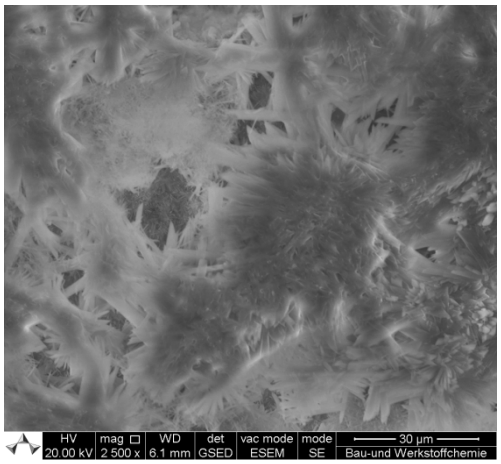


Abb. 3: Alpha-Halbhydrat 2,5+2,5+5 Min. nach Einkondensieren des Wassers (3X)

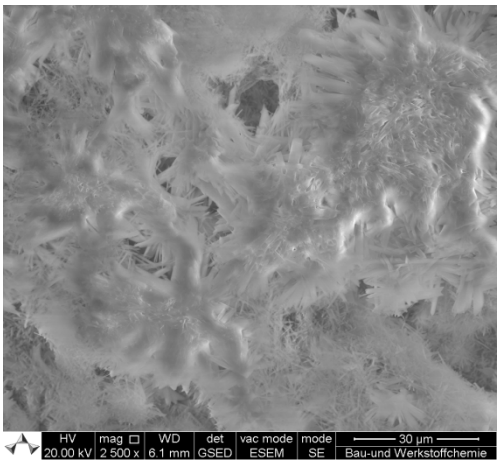


Abb. 4: Alpha-Halbhydrat 2,5+2,5+5+5 Min. nach Einkondensieren des Wassers (4X)

Diese Kristalle verschiedener Generationen wurden als möglicher Grund für die schnellere Reaktion vermutet. Die Ursache wurde allerdings weiter untersucht. In einem ersten Schritt wurde ein Tropfen Reaktionslösung aus einer Wasser/Halbhydrat-

suspension entnommen und das Wasser mittels Vakuum entfernt. Es stellte sich heraus, dass sich sehr viele sehr kleine Dihydratkristalle bilden. Aus einer gesättigten Dihydratlösung fallen größere Kristalle aus (vergl. Abb. 5 und 6).

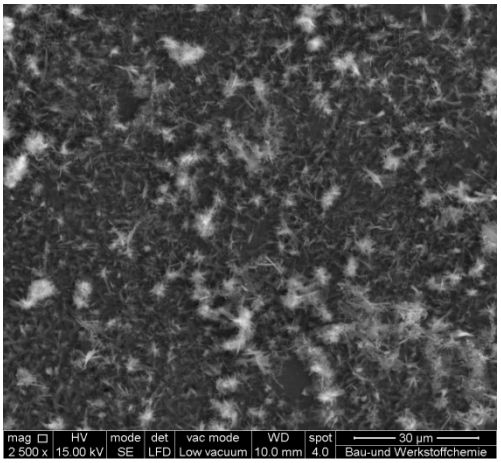


Abb. 5: Gipskristalle ausgefällt aus Halbhydratlösung

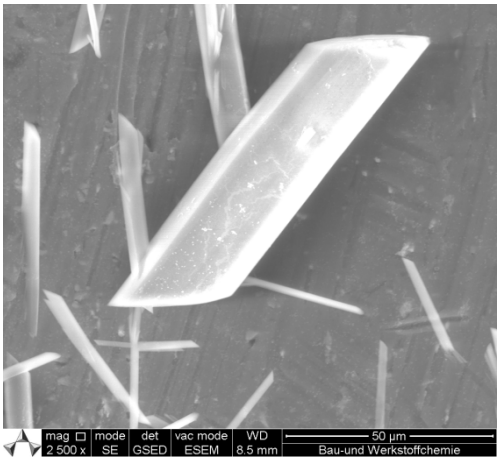


Abb. 6: Gipskristalle ausgefällt aus Gipslösung

Die schnellere Reaktion von Halbhydrat mit Wasser wie Sie mit Hilfe der ESEM-Technik beobachtet wurde, hat letztlich drei Ursachen. Zum ersten wird die Ionenkonzentration in der Reaktionslösung beim Eindampfen des Wassers sehr schnell künstlich gesteigert. Zum zweiten wird bei jedem Schritt frisches Wasser ohne gelöste Ionen auf der Probe einkondensiert, dadurch ist der Konzentrationsgradient höher als zum gleichen Zeitpunkt in einer normalen Reaktionslösung und die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates ist somit erhöht. Der dritte Grund ist, dass das hohe Auflösungsvermögen des ESEMs die Detektion schon sehr kleiner Kristalle ermöglicht, wodurch im Vergleich mit Lichtmikroskopiebildern subjektiv der Eindruck entstehen kann, dass die Reaktion weiter fortgeschritten ist.

Wird die Probe außerhalb des Gerätes mit Wasser beaufschlagt und die Reaktionslösung kurz vor dem Einbringen ESEM weitgehend abgesaugt, so lässt sich ein normaler Reaktionsverlauf beobachten (siehe Abbildung 7-10).

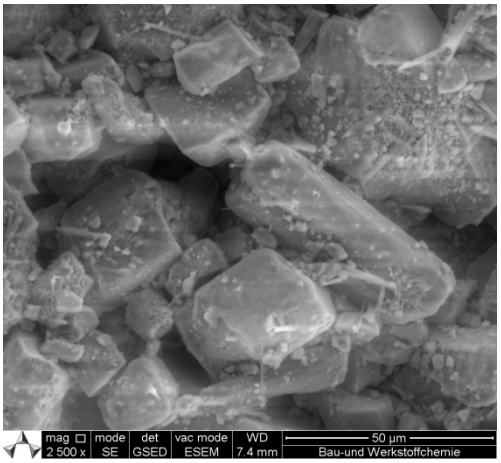


Abb. 7: Alpha-Halbhydrat 2 Minuten in Wasser

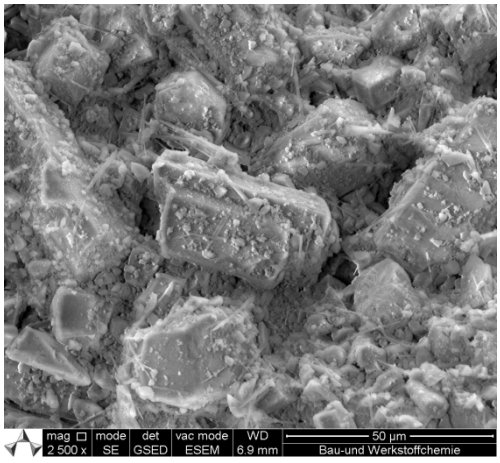


Abb. 8: Alpha-Halbhydrat 5 Minuten in Wasser

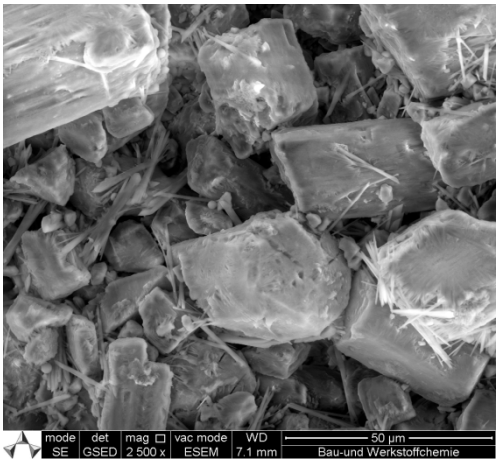


Abb. 9: Alpha-Halbhydrat 15 Minuten in Wasser

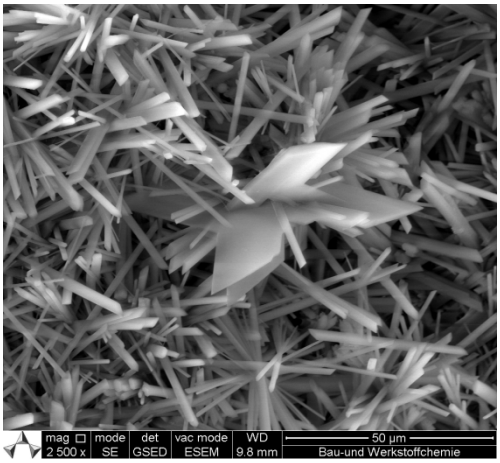


Abb. 10: Alpha-Halbhydrat 120 Minuten in Wasser

Dieses Vorgehen ist allerdings deutlich zeitaufwändiger als das Verfahren im ESEM mit einem Peltiertisch. Außerdem wird selbstverständlich nicht die gesamte Reaktionslösung entfernt sondern nur ein sehr großer Teil, sodass eine leichte Beeinflussung der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Ein weiteres Problem ist, dass auch bei dieser Probenpräparation natürlich nicht über den Reaktionsverlauf die original Reaktionslösung zur Verfügung steht. Daher wird eine gesättigte Gipslösung eingesetzt um die Reaktion nach Aufnahme der REM-Bilder erneut zu starten. Auch diese entspricht nicht den realen Gegebenheiten, ist aber deutlich besser als reines Wasser.

Wird weniger Wert darauf gelegt exakt dieselben Kristalle zu betrachten, so kann eine große Menge Halbhydrat mit Wasser zu Reaktion gebracht werden. Aus diesem Volumen kann nun zu den gewünschten Zeiten eine Probe entnommen werden, die Reaktionslösung wird dann ebenfalls weitgehend abgesaugt und die Probe im ESEM betrachtet. Dies bietet den Vorteil, dass die Reaktion unter Realbedingungen fast

artefaktfrei betrachtet werden kann allerdings zu dem Preis, dass die Beobachtung der Hydratation von exakt selben Kristallen nicht möglich ist.

Zusammenfassung und Diskussion

Aus der Betrachtung der ablaufenden Vorgänge wie sie im Beitrag zur Keimbildung beschrieben sind, ergibt sich eine Erklärung für den schnelleren Ablauf der Reaktion und die verschiedenen Kristallgenerationen.
Beim Verdampfen von Wasser steigt die Ionenkonzentration in der Restlösung extrem an. Der Ostwald-Miersbereich wird demnach bei jedem Verdampfen des Wassers überschritten und es kommt zu einer Keimbildung. Viele Kristallkeime wirken beschleunigend. Bei jedem Einkondensieren von Wasser wird frisches Wasser ohne gelöste Ionen einkondensiert. Der Konzentrationsgradient ist demnach erheblich größer als in der normalen Reaktionslösung, damit sollte die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates ebenfalls höher ausfallen, was die Reaktion beschleunigt.
Es wird im Prinzip bei der ESEM-Messung durch Einkondensieren von Wasser eine Reaktion mit einer stark oszillierenden sehr hohen Ionenkonzentration in der Reaktionslösung simuliert. Im realen System wie es mit verschiedenen anderen Verfahren gemessen wird, stellt sich aber recht schnell ein Gleichgewicht aus Wachstum von Dihydrat und Lösung von Halbhydrat ein, nachdem am Anfang eine hohe Übersättigung eintritt, welche für die Keimbildung benötigt wird.
Ein dritter Effekt im Vergleich mit der Lichtmikroskopie ist, dass kleinere Kristalle betrachtet werden können, weil das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops größer ist als das der Lichtmikroskopie. Daher kann der subjektive Eindruck einer schnelleren Reaktion entstehen.

Literatur

[1] Pritzel, C.; Trettin R. Vortrag: Investigation of the hydration process of calcium sulphate hemihydrate by ESEM and other methods (Hauptautor, Vortragender) Tagungsband Seite 15.1 bis 15.8 und Vortrag auf Tagungs-USB-Stick 12th Global Gypsum Conference & Exhibition 2012 Istanbul

Verfasser

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen

sakalli@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Kattachodshajew D.J., Talipow N.H., Scharifshanow F.M., Islamow D.U., Nasarow S.M.

WIRKSAME GIPSMASSE ZUR PRODUKTION VON GIPSPAPPENPLATTEN

Einleitung

Zurzeit werden die Gipsbindemittel bei der Produktion von Baustoffen weit verwendet. Das bedingt die Forderungen an ihre Eigenschaften. Neben der Forderungen, dass die Baustoffe auf Basis eines Gipsbindemittels eine gute Deckfähigkeit haben müssen und als Putzmittel verwendet werden können, müssen die Gipsbindemittel eine Reihe von solchen Eigenschaften, wie bestimmte Abbindungszeit, gute Verarbeitbarkeit, Stabilität in den Dispersionen, hohe Druck-und Biegefestigkeit, gute Schall-und Wärmedämmeigenschaften haben. Um solchen Baustoffen die entsprechenden Eigenschaften zu verleihen, ist es notwendig, eine Reihe von chemischen und mineralischen Zusätzen einzusetzen. Beim Einsatz von chemischen und mineralischen Zusätzen als Füllstoff bei der Produktion von Gipspappenplatten auf Basis der Gipsbindemittel ist es möglich, die Kristallisationsprozesse in der Struktur des Kalziumsulfat-Doppelhydrats zu regulieren [1,2].

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurde das β-Kalziumsulfat-Halbhydrat Γ-6 bei der Schaffung einer wirksamen Masse zur Produktion von Gipspappenplatten verwendet. Dabei wurde das β-Kalziumsulfat-Halbhydrat aus dem Naturgipsstein durch Sieden in den Siedekesseln hergestellt. Die wichtigsten physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Gipsbindemittels wurden nach der Methodik [3] geprüft. Der Gehalt des Kalziumsulfat-Halbhydrats betrug 96,2%. Als Füllstoff wurden die Alumosilikat-Mikrokugeln eingesetzt. Bei der Produktion von herkömmlichen Gipspappenplatten wurde die gelbe Verkleidungspappe und bei der Produktion von feuerfesten Gipspappenplatten die rote Verkleidungspappe verwendet. Bei der Produktion von herkömmlichen und feuerfesten Gipspappenplatten wurde die 1225 und 1200mm breite Verkleidungspappe nach GOST 6266-97 verwendet. Während der Untersuchungen wurde die modifizierte Stärke aus dem Reisbruch, der sich sehr gut in kaltem Wasser löst, anstatt der Maisstärke verwendet. Die Zugabe von modifizierter Stärke zum Gipsteig trägt zum Eindicken einer Formmasse bei der Formung eines ununterbrochenen Gipspappenbandes bei. Die Gipsbindemittel, die bei der Produktion von Gipspappenplatten eingesetzt wurden, haben folgende Eigenschaften:

Druckfestigkeit nach 2h, p/cm^2	61,6
Biegefestigkeit, p/cm^2	36,5
Abbindungszeit, min, s	
Anfang	5,3
Ende	7,3
Mahlfeinheit: Siebrückstand (Sieb 0,2mm), %	0,4
Wasser/Bindemittel	0,64
Druckfestigkeit im Trockenzustand, p/cm^2	168
Biegefestigkeit im Trockenzustand, p/cm^2	75

Bei der Durchführung der industriellen Erprobung wurden die Alumosilikat-Mikrokugeln (5M-%) dem Gipsbindemittel zugesetzt. Die Alumosilikat-Mikrokugeln (Schüttdichte: 430 kg/m^3) wurden aus der Flugasche hergestellt, die beim Brennen der Braunkohle in den Wärmekraftwerken anfällt. Die physikalisch- mechanischen Eigenschaften der Alumosilikat-Mikrokugeln sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Physikalisch-mechanischen Eigenschaften der hergestellten Gipspappenplatten wurden nach GOST 6266-91 „Gipspappenplatten. Technische Vorschriften“ bestimmt. Zur Vermischung des Gipsbindemittels und Alumosilikat-Mikrokugeln wurde eine Schnecke verwendet. Zur Zuführung der Alumosilikat-Mikrokugeln zur Schnecke wurde ein zusätzlicher Bunker aufgestellt. Der Verbrauch der Alumosilikat-Mikrokugeln wurde mittels eines unter dem Bunker aufgestellten Schraubendosators reguliert.

Tabelle 1

Physikalische Eigenschaften der Alumosilikat-Mikrokugeln

Teilchengröße, mm	0,04-0,125	0,1-0,3	0,25,05
Schüttdichte, kg/m^3	650	400	340
Durchschnittsdruck, kN	24	24	24
Wärmeleitfähigkeit, W/mK	0,08	0.08	0,08
Feuchtegehalt, %	bis zu 0,5	bis zu 0,5	bis zu 0,5
Farbe	cremefarben, weiß	cremefarben, weiß	cremefarben, weiß
Korngrößenverteilung, %	22,3	31,8	45,9

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisanalyse

Untersucht wurde die wirksame Masse auf Basis des β-Kalziumsulfat-Halbhydrats und der Alumosilikat-Mikrokugeln zur Produktion von Trennwand-Gipspappenplatten. Die geschaffene Masse wurde beim Betrieb der Fertigungsstraße zur Produktion von Gipspappenplatten approbiert. Hergestellt wurden die herkömmlichen und feuerfesten Gipspappenplatten mit rechten Kanten (Länge: 2500mm, Breite: 1200mm, Dicke: 9,5 und 12,5mm). Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass das Vorhandensein von Alumosilikat-Mikrokugeln (bis zu 5%) im Gipsbrei zur Verringerung des Stärkelösungsverbrauchs bei der Formung eines Gipspappenbandes beiträgt. Untersucht wurde der Prozess der Formung des Gipsplattenbandes auf dem Förderband. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass der Prozess der Formung des Gipspappenbandes der ganzen Länge nach besser wurde. Das Gipspappenband hat dabei eine glatte Oberfläche. Die Erhärtungszeit des Gipsbreis beträgt 8-10min. Dabei wird die Verstärkung des Wärmeentwicklungsprozesses beobachtet [4,5].

Tabelle 2

Ergebnisse von physikalisch-mechanischen Untersuchungen der herkömmlichen Gipspappenplatten

Teilchengröße, mm Länge Breite Dicke	 2497 – 2501 1197 – 1199 12,3 – 12,7
Rechteckigkeitsabweichung, mm	max. 2
Äußere Defekte Eckbeschädigungen Beschädigungen der Längskanten	 keine keine
Masse (Oberflächendichte), kg/m^2	11,2
Haftung des Gipskernes mit der Pappe	feste
Bruchbiegebelastung bei gleichbleibender Spannweite, N (kg) Längsprüfkörper Querprüfkörper	 345 (34,5) 122 (12,2)
Bruchbiegebelastung bei veränderlicher Spannweite, N (kg) Längsprüfkörper Querprüfkörper	 618 (61,8) 205 (20,5)
Durchbiegen (Höchstbiegegröße einzelner Prüfkörper), mm Längsprüfkörper Querprüfkörper	 0,75 (0,78) * 0,87 (0,92) *

* In Klammern ist die Höchstbiegegröße einzelner Prüfkörper angegeben

Tabelle 3

Ergebnisse von physikalisch-mechanischen Untersuchungen der feuerfesten Gipspappenplatten

Teilchengröße, mm Länge Breite Dicke	 2498 – 2500 1198 – 1200 12,3 – 12,6
Rechteckigkeitsabweichung, mm	max. 3
Äußere Defekte Eckbeschädigungen Beschädigungen der Längskanten	 keine keine
Masse (Oberflächendichte), kg/m^2	11,4
Haftung des Gipskernes mit der Pappe	feste
Bruchbiegebelastung bei gleichbleibender Spannweite, N (kg) Längsprüfkörper Querprüfkörper	 348 (34,8) 126(12,5)
Bruchbiegebelastung bei veränderlicher Spannweite, N (kg) Längsprüfkörper Querprüfkörper	 610 (61,0) 189 (18,9)
Durchbiegen (Höchstbiegegröße einzelner Prüfkörper) Längsprüfkörper Querprüfkörper	 0,68 (0,74)* 0,87 (0,93)*
Wasseraufnahmefähigkeit, %	9,3

* In Klammern ist die Höchstbiegegröße einzelner Prüfkörper angegeben

Bei den Laboruntersuchungen und industriellen Erprobungen auf der Fertigungsstraße zur Produktion von Gipspappenplatte im Tochterbetrieb „PLATAS“ wurde es festgestellt, dass die Zugabe von Alumosilikat-Mikrokugeln zum Kalziumsulfat-Halbhydrat bei der Produktion von Gipspappenplatten auf die technologischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipspappenplaten positiv einwirkt. Untersucht wurde die wirksame Masse auf Basis des β-Kalziumsulfat-Halbhydrats und der Alumosilikat-Mikrokugeln zur Produktion von herkömmlichen und feuerfesten Gipspappenplatten für Trennwände. Die geschaffene Masse wurde beim Betrieb der Fertigungsstraße zur Produktion von Gipspappenplatten approbiert. Während der Untersuchungen wurde es festgestellt, dass sich die rheologischen Eigenschaften des Gipsteiges beim der Formung des Gipspappenbandes auf der Fertigungsstraße nicht verändern und sich die Feuchtigkeitsgrad verringert. Das führt zur Beschleunigung des Trocknungsprozesses der Gipspappenplatten.

Schlussfolgerung

Bei der Durchführung der Laboruntersuchungen und industriellen Erprobungen wurde es festgestellt, dass die Zugabe von Alumosilikat-Mikrokugeln zum Kalziumsulfat-Halbhydrat

bei der Produktion von Gipspappenplatten auf die technologischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipspappenplatten positiv einwirkt. Die Gipspappenplatten, die die Alumosilikat-Mikrokugeln enthalten, entsprechen nach ihren physikalisch-mechanischen und wärmetechnischen Eigenschaften den Forderungen an feuerfeste Gipspappenplatten. Dabei verringerte sich die Masse der Gipspappenplatten um 8-9%. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein von Alumosilikat-Mikrokugeln (bis zu 5%) im Gipsteig zur Verringerung des Stärkelösungsverbrauchs bei der Formung des Gipspappenbandes beträgt.

Literatur

1.Талипов Н.Х., Улучшение свойства композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих // Композиционные материалы.-2004.- № С.147-49.

2. Кузнцова Т.А., Кудряшов И.В.,Тимашев В.В.Физическая химия вяжущих материалов.-М.:Высшая школа, 1989.-384 с.

3.Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-механического анализа вяжущих веществ.-М.: Высшая школа, 1981.-330 с.

4. Талипов Н.Х.,Атакузиев Т.А. Получение композиционных материалов на основе модифицированного фосфогипсового вяжущего // Композиционные материалы.-Ташкент, 2001.-№3.-С 104-106.

5.Грацианский В.И., Гордашевский П.Ф.,Балдин В.П. оценка микроструктуры продуктов дегидратации гипса // Строительные материалы.-М.,1981.-№ 4.-С.24-26.

Kattachodshajew Shawlon Juldaschewitsch
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Talipow Nigmatulla Hamidowitsch,
Dr. rer. techn., Prof.,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU

Scharifshonow Farruch Machsudshonowitsch
Direktor des Tochterbetriebs „PLATAS“ Projektnaja, Taschkent

Nasarow Safar Machamadshalilowitsch
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

Islomow Dshura Umarowitsch

Dr.-Ing., stellv. Vorsitzende für wissenschaftliche Forschungsarbeiten des Staatsbetriebs „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU

Mirso Golib, 7a, 100 174 Taschkent

В.С. Лесовик, М.Ю. Дребезгова

Водостойкие гипсосодержащие материалы для монолитного строительства

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Россия,308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

В технологии монолитного бетона актуальной проблемой является получение высокоподвижных бетонных смесей с обеспечением сохраняемости свойств во времени и интенсивной кинетикой набора прочности бетона в ранние сроки твердения без применения тепловой обработки. Решение данной проблемы позволяет обеспечить: транспортировку бетонных смесей по трубопроводам, снижение энергетических затрат при уплотнении, быстрый набор распалубочной прочности, интенсивное твердение при пониженных температурах, возможность раннего нагружения конструкций [1, 2].

Одним из перспективных способов получения быстротвердеющих бетонов является использование композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости с интенсивной кинетикой набора прочности [3,4]. В составе композиционного гипсового вяжущего наиболее целесообразно использовать активные минеральные добавки из природного и техногенного сырья разного генезиса, которые можно получать путем помола совместно с суперпластификатором в малых помольных агрегатах, с последующим перемешиванием с портландцементом и гипсом.

Большинство строительных материалов в процессе их изготовления проходят стадию пастообразного (тестообразного) или пластично-вязкого состояния с постепенным переходом в процессе твердения и набора конечной прочности в жестко-вязкое тело. Гипсовое и тесто на КГВ относятся к пластично-вязким телам, занимающим по своим физическим свойствам промежуточное положение между жидкими и твердыми телами.

Подобные пластично-вязкие тела обладают способностью к образованию сплошной структуры и в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки приближаются по своим физическим свойствам то к жидкости, то к твердому телу. В практике такие свойства материалов обозначают пластичность, удобообрабатываемость, вязкость, не расслаиваемость, подвижность и удобоукладываемость. Определение пластично-вязких свойств материалов, в частности смесей на КГВ, имеет важное значение.

Во-первых, информация об этих свойствах необходима для нужд технологической механики бетона, т.е. разработки теорий и методов инженерного

расчета процессов перемешивания компонентов, транспортирование смесей, формование изделий и их твердения.

Во-вторых, определение упруго-вязкопластических свойств во времени позволяет надежно судить о структурообразовании и твердении материалов. Изменять указанные свойства в нужном направлении возможно с помощью применения добавок пластифицирующего действия, а также добавок суперпластификаторов и комплексных добавок.

В легкоподвижных смесях с химическими добавками увеличивается возможность регулирования структурно-реологических свойств дисперсных систем при осуществлении процессов перемешивания компонентов, формования, уплотнения и т.д., т.е. всех тех массообменных технологических процессов, без которых получение дисперсных материалов с заданными свойствами и однородной структурой становится невозможным. Эффективность пластификатора, входящего в состав комплексной добавки, должна оцениваться по величине пластифицирующего эффекта и прочностным показателям бетона при постоянном водовяжущем отношении, а замедлителя сроков схватывания – по продолжительности «жизнеспособности» смесей.

Наиболее эффективно управление процессом структурообразования на его начальных стадиях, в период превалирования в системах структур коагуляционного типа. Именно в этот период свойства структуры в основном определяют плотность, однородность и дисперсность материалов после завершения фазовых переходов (кристаллизации).

При использовании водостойких высокоподвижных быстротвердеющих смесей для монолитного строительства возникает вопрос определения их проникающей способности во времени, которая напрямую зависит от степени их подвижности.

Реологические характеристи высокоподвижных быстротвердеющих смесей изучали на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами Реотест-2.

Для сравнительной количественной оценки характера течений исследуемых смесей использовались следующие показатели:

- условно-статический предел текучести $Рк_1$ – напряжение, при котором практически становится возможным наблюдать начало деформации (сдвиг) системы;

- условно-динамический (бингамовский) предел текучести $Рк_2$ – точка пересечения с осью напряжения продолжения прямолинейного участка кривой, отвечающей наименьшей бингамовской пластическо й вязко сти (вязко сти практически полностью разрушенной структуры).

В работе проводились исследования реологических параметров дисперсных структур на тесте, приготовленном из КГВ (гипсовое вяжущее, портландцемент, отходы ММС) при постоянном $В/В_{яж}$ отношении, с помощью метода математического планирования эксперимента.

В качестве критериев оценки эффективности всей технологии были приняты подвижность смесей, время начала схватывания, прочность в разные сроки твердения, условно-статический и условно-динамический пределы текучести, вязкость. Эксперименты выполнялись на КГВ, с использованием в качестве активной минеральной добавки отходов ММС железистых кварцитов и химической добавки – суперпластификатора СБ-3.

Задачей оптимизации являлось определение условий приготовления высокоподвижных быстротвердеющих смесей на КГВ, способных обеспечивать бы при твердении максимальную прочность при сжатии и водостойкость при определенных ограничениях на факторы: соответственно для подвижности $P \geq 180$ мм, для сроков схватывания (начало) – $T \geq 60$ мин, для $Кр \geq 0{,}6$.

В результате экспериментов были получены математические выражения, связывающие основные свойства КГВ с принятыми переменными факторами.

Эффективным является получение гидравлического компонента (ГК) совместным помолом портландцемента, кремнеземистой добавки (отходов ММС) и суперпластификатора, что способствует достижению оптимальной тонкости помола и зернового состава, обеспечивающих высокую степень гидратации клинкерной части и повышенную активность кремнезема, что в определенной степени позволяет управлять процессом образования эттрингита.

При назначении составов КГВ минимально необходимое содержание ГК принято в пределах 20…30 %, а для сравнения до 50 %.

В качестве переменных факторов приняты: X_1 – содержание ГК (цемент + ММС), % массы вяжущего; X_2 - отношение количества отходов ММС к содержанию цемента в ГК (ММС/Ц); X_3 – содержание СБ-3, % массы КГВ; X_4 – удельная поверхность отходов ММС.

Уровни варьирования независимых переменных представлены в табл.1.

Таблица 1

Значение уровней переменных факторов

Факторы варьирования		Уровни варьирования			Интервал варьирования
		-1	0	1	
Цемент + отходы ММС,%	X_1	20	35	50	15
Отходы ММС /Ц	X_2	0,5	2,25	4	1,75
Добавка СБ-3, %	X_3	0,3	0,65	1,0	0,35
Уд. поверхность, $м^2/кг$	X_4	300	500	700	200

На рис.1 приведены номограммы, построенные с использованием полученных уравнений регрессии, позволяющих провести графический анализ влияния факторов варьирования на прочность (28 сут) затвердевшего камня на КГВ (рис.1)

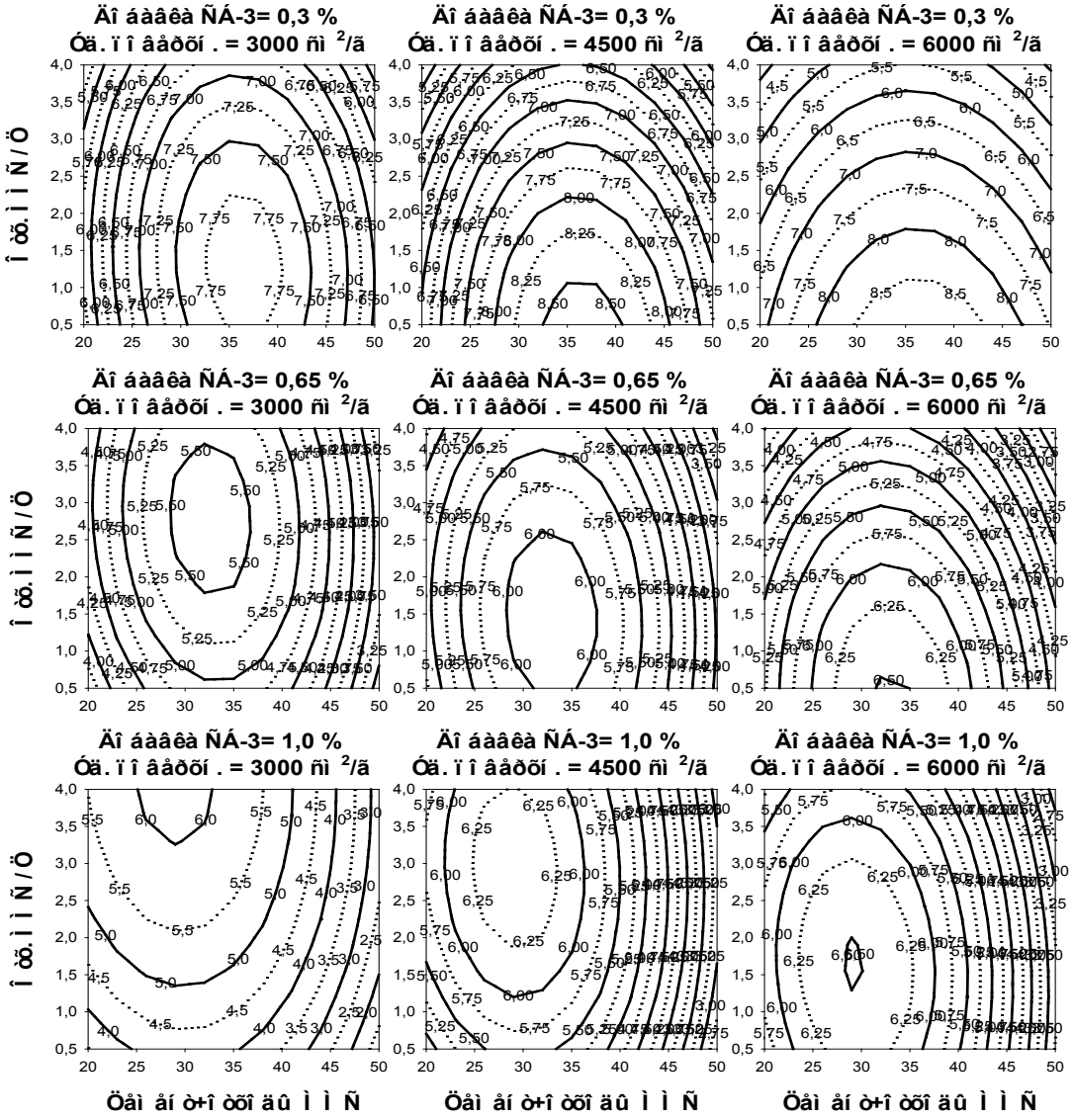


Рис. 1. Влияние факторов варьирования на прочность при сжатии (через 28 сут), цифры на кривых – прочность при сжатии, МПа.

прочность при сжатии через 2 часа:

$$\hat{y}=2{,}091-0{,}684x_1+0{,}278x_2-0{,}45x_3+0{,}384x_4-$$

$$295x_1^2+0{,}345x_2^2+0{,}205x_3+0{,}505x_4^2+0{,}194x_1x_2-0{,}081x_1x_3-$$

$$0{,}156x_1x_4+0{,}106x_2x_3+0{,}006x_2x_4-0{,}044x_3x_4;$$

прочность при сжатии через 28 суток:

$$\hat{y}=6{,}054-0{,}528x_1-3{,}384x_2-0{,}940x_3+0{,}172x_4-1{,}711x_1^2-0{,}411x_2^2+0{,}989x_3^2-0{,}311x_4^2-$$

$$0{,}125x_1x_2-0{,}763x_1x_3-0{,}038x_1x_4+0{,}663x_2x_3-0{,}613x_2x_4+0{,}250x_3x_4;$$

время начала схватывания:

$\hat{y}=15,286+9,291x_1-2,452x_2+11,059x_3-2,107x_4+2,677x_1^2+7,177x_2^2-1,323x_3^2-0,823x_4^2-3,194x_1x_2+5,931x_1x_3-0,806x_1x_4-1,181x_2x_3-1,444x_2x_4-1,069x_3x_4$;

подвижность:

$\hat{y}=20,725+2,891x_1-0,500x_2+7,228x_3-2,057x_4-1,758x_1^2+4,742x_2^2-2,758x_3^2-0,258x_4^2-0,250x_1x_2-0,750x_1x_3+0,375x_2x_3+0,375x_2x_4+2,125x_3x_4$;

эффективная вязкость при напряжении сдвига 25 Па:

$\hat{y}=0,663-0,687x_1+0,328x_2-0,812x_3+0,337x_4+0,439x_1^2+0,074x_2^2+0,304x_3^2+0,124x_4^2-0,369x_1x_2+0,423x_1x_3-0,335x_1x_4-0,514x_2x_3+0,488x_2x_4-0,504x_3x_4$;

условно-статический предел текучести:

$\hat{y}=1,635-0,708x_1+0,059x_2-1,606x_3+0,423x_4+0,010x_1^2+0,540x_2^2+0,310x_3^2+0,825x_4+0,259x_1x_2+0,184x_1x_3+0,253x_1x_4-0,290x_2x_3+0,244x_2x_4-0,459x_3x_4$;

условно-динамический предел текучести:

$\hat{y}=9,259-3,644x_1-0,092x_2-7,184x_3+1,338x_4-0,626x_1^2+3,283x_2^2-0,097x_3^2+5,388x_4+1,188x_1x_2-0,289x_1x_3+1,429x_1x_4-1,381x_2x_3+1,614x_2x_4-1,948x_3x_4$

Установлено, что минимальные значения величины $Рк_1$ наблюдаются при соотношении ММС/Ц от 1.5 до 2,5 при содержании добавки СБ-3 - 0,3 %. При увеличении содержания добавки до 1 % оптимальное соотношение ММС/Ц повышается до 2,5-3,5. При этом с повышением удельной поверхности, необходимое количество добавки возрастает. Оптимальная удельная поверхность с точки зрения получения минимальных значений предела текучести находится в диапазоне от 400 до 450 $м^2$/кг. Аналогичная зависимость наблюдается при анализе влияния факторов варьирования на условно-статический предел текучести.

Важным реологическим параметром паст на основе КГВ является его способность проникать между заполнителем. Установлено, что при проникновении в заполнитель под действием гравитационных сил напряжение сдвига составляет порядка 25 Па. Поэтому, оптимальная проникающая способность соответствует минимальной эффективной вязкости при напряжении сдвига 25 Па. Минимальная вязкость снижается с увеличением содержания добавки СБ-3, повышением суммарного содержания цемент+отходы ММС, снижением удельной поверхности. Кроме того, эффективная вязкость при

напряжении сдвига 25 Па снижается при повышении соотношения ММС/Ц.

Исследование зависимости подвижности паст от параметров варьирования показало, что с повышением удельной поверхности минимум расплыва конуса практически не зависит от суммарного содержания цемента и отходов ММС. При этом необходимое количество добавки СБ-3 повышается с 0,5 до 1 %. Также величина расплыва конуса снижается при росте соотношения ММС/Ц.

Анализ времени начала схватывания паст показывает, что практически для всех экспериментальных составов эта величина увеличивается с повышением содержания добавки СБ-3. При этом, при прочих равных условиях, минимальные значения сроков начала схватывания наблюдаются при соотношении ММС/Ц, равном 2,25.

Прочность на сжатие через 2 часа является максимальной в диапазоне соотношения ММС/Ц от 2 до 3, при общем суммарном содержании цемент+отходы ММС 20-30. Следует отметить, что не зависимо от удельной поверхности, наблюдается тенденция снижения прочности с повышением содержания добавки СБ-3.

Максимальные значения прочности при сжатии в 28 суточном возрасте соответствуют составам с удельной поверхностью 450 $м^2$/кг при суммарном содержании цемент+отходы ММС от 25 до 35 (рис.1) Сравнительный анализ результатов испытаний и уравнений регрессии показал, что химические добавки дают значительное снижение реологических параметров теста.

Таким образом, использование реологических характеристик в композиционных гипсовых системах позволяет с большей точностью определять свойства смеси и время, в течение которого возможно производить формование без нарушения структуры создающегося камня и без снижения его первоначальной прочности.

Литература

1. Ким К.Н., Язонкин В.И., Бабаев В.А. Реологические свойства бетонных смеси с добавками суперпластификаторов./ В кН.: Бетоны с эффективными суперпластификаторами. – М.: НИИЖБ, 1979, с.54

2. Скуянс Ю. Р., Чугуев А.С., Хоромецкий В.Г. Исследование реологических свойств гипсовых смесей с добавками поверхностно-активных веществ. /Труды Латвийской СХА. – Строительные материалы и конструкции для сельского хозяйства. Вып.209, ЕЛГАВА, 1984, с.19-23.

3. Чернышев А.Ю., Дороганов Е.А., Чернышева Н.В. Исследование реологических свойств ГЦП смесей с добавками поверхностно-активных веществ // Вестник БГТУ им.В.Г.Шухова.-2005.-№9.-С.287-289.

4. Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г.. Процессы структу-рообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья. /Известия вузов. Строительство. – №4. – 2012. – С.3– 11.

VS Lesovik, M. Drebezgova

Water-resistant gypsum-containing materials monolithic construction

Belgorod State Technological University
im. VG Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova, 46

In monolithic concrete urgent problem is to obtain high-mobility concrete mixtures with ensuring the persistence properties in time and intensive kinetics of curing concrete in the early stages of curing without the use of heat treatment. The solution to this problem allows to provide: transportation by pipeline of concrete mixes , cut energy costs during compaction , speed dial stripping strength , intense hardening at low temperatures , early loading designs.

Most building materials during the manufacturing process through a stage pasty (doughy) or plastic- viscous state with a gradual transition in the process of hardening and Final strength in hard- viscous body. Plaster and dough on CGC are plastic- viscous bodies occupying the physical properties intermediate between liquid and solids. Such plastic- viscous body possess the ability to form a solid structure , and depending on the degree of development of the strength and structural mesh approaching its physical properties is a liquid, a solid body . In practice, such material properties indicate plasticity workability , toughness , not rasslaivaemost motility and workability.

In -flowing mixtures with chemical additives increases the ability to control structural and rheological properties of disperse systems in the implementation processes of mixing components , molding , seals , etc., ie All of the mass transfer process , without which the preparation of particulate materials with specified properties and a homogeneous structure becomes impossible.

The most effective control of the process of structure formation in its initial stages , during the prevalence of coagulation systems type structures.

Rheological characteristics of fast highly mobile mixtures studied rotational viscometer with coaxial cylinders Reotest -2 .

For comparative quantitative assessment of the nature of flows of the mixtures , the following indicators : conditionally static yield stress PK1; conditionally dynamic (Bingham) yield strength PK2 . Study of the rheological parameters of dispersed structures were carried out on test prepared from CGC at constant W/C respect , using the method of mathematical planning of the experiment.

The criteria for evaluating the effectiveness of all the technology were adopted mobility mixtures start time setting , strength in different hardening time , conventionally static and semi- dynamic yield stress , viscosity. The experiments were performed on CGC , using as an active mineral additives and chemical waste WMC Supplements - superplasticizer SB- 3 .

Optimization problem was to determine the conditions of preparation of highly mobile fast-hardening mixtures CGC capable of providing to hardening maximum compressive strength and water resistance under certain restrictions on factors respectively for the mobility of $P \geq 180$ mm, for setting time (beginning) - $T \geq 60$ minutes for $cr \geq 0,6$. The experiments were obtained mathematical expressions relating the basic properties of KGW with the adopted variable factors.

When assigning compositions CGC minimum required content of the Civil accepted within 20 ... 30%, and for comparison to 50%. As variables taken: X1 - GC content (cement + WMC),% by weight of binder; X2 - the ratio of waste to the WMC content of cement in the GC (WMC/C); X3 - SB-3 content,% by weight of CGC; X4 - specific surface waste WMC.

The resulting regression equation, allowing for graphical analysis of the influence of varying factors on physical and mechanical properties of mixtures and hardened stone for CGC.

Н. В. Чернышева, Эльян Исса Жамал Исса

Гипсоцементные композиции на сырье стран Ближнего Востока

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Россия,308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

Важной задачей строительства в странах Ближнего Востока является обеспечение их материалами и изделиями с преимущественным использованием для их изготовления местных природных и техногенных сырьевых ресурсов, сохраняя при этом традиционную своеобразную архитектуру.

С давних времен в Палестине, Саудовской Аравии и др. для строительства использовали гипсовый камень. Благодаря своим многим важным достоинствам (экологическая чистота, хорошая термоизоляционная и звукопоглощающая способность, огнестойкость, положительное влияние на здоровье людей путем создания в помещениях благоприятного микроклимата и др.) гипсовые материалы идеально подходят для строительства жилых и административных зданий. Эти свойства положительно влияют на эксплуатацию самих гипсобетонных стен и зданий в целом, а также на самочувствие пребывающих в них людей. По комфортности и уровню экологической безопасности гипсобетон занимает второе место после дерева. Но, как известно, материалы из гипса неустойчивы к атмосферным осадкам. Поэтому на сегодняшний день требуется повышение физико-механических характеристик гипсосодержащих строительных материалов, полученных на основе местного природного сырья, а также обновления технологических решений строительства на основе последних научных достижений [1-6].

Для производства быстротвердеющих гипсосодержащих строительных материалов на основе композиционных гипсовых вяжущих в этих странах имеются все возможности. На территории Иордании (на северо-востоке) имеется несколько месторождений четвертичного цеолитного вулканического туфа, который может быть использован в качестве активной минеральной добавки в составе композиционного гипсового вяжущего.

В Саудовской Аравия имеются огромные запасы полезных природных ископаемых: известняка, мела и др . Имеется множество месторождений гипса и ангидрита (район Maqna и др). Самое крупное месторождение гипса находится в район Maqna, расположеном вдоль побережья Красного моря. Оно занимает площадь около 270 км^2, мощность полезного ископаемого 17 м, запасы 6 млн. тонн гипсового сырья, содержащего от 83,63% до 90,5% двуводного сульфата кальция.

В последние десятилетия в результате вооруженных конфликтов с применением тяжелого оружия, происходят массовые разрушения зданий в странах Ближнего Востока (Палестине, Ираке, Сирии, Египте и др.), в результате чего образуются большие объемы бетонного лома. Его рациональная утилизация позволит обеспечить ценным сырьем строительно-восстановительные работы и во многом решить экологические проблемы, связанные с захоронением больших объемов строительного мусора.

Использование современных быстротвердеющих гипсосодержащих строительных материалов для жилищного строительства позволит с учетом местных социальных и природно-климатических условий этих стран создавать комфортное быстровозводимое жилье для проживания, а также возможности приобретения его людьми с ограниченными доходами.

С целью получения композиционных гипсовых вяжущих был проведен целый ряд испытаний: определен оптимальный гранулометрический состав активных минеральных добавок в составе композиционных гипсовых вяжущих методом лазерной гранулометрии; необходимое количество минеральной добавки в составе вяжущих подбиралось по концентрации окиси кальция, содержащейся в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки.

Структура затвердевшей матрицы определялась методами РФА, ДТА и электронной микроскопии. Композиционное гипсовое вяжущее получали в результате совместного помола минеральной добавки (кварцевый песок, вулканический туф, отсев дробления бетонного лома), портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н и суперпластификатора С-3, с последующим смешиванием с гипсовым вяжущим марки Г-5Б II.

Большой интерес как объект исследований и утилизации техногенного сырья представляет использование переработанного бетонного лома в качестве минеральной добавки в составе КГВ.

В ранее проведенных исследованиях [5] установлена целесообразность использования бетонного лома для получения наполнителя цементных систем. Отмечается, что его вяжущая часть состоит из гидросиликатов кальция группы C_2SH_2 по номенклатуре Богга, гидроксида кальция и остатков непрогидратированных клинкерных минералов, в основном белита. Этот материал обладает заметными вторичными вяжущими свойствами. При этом, чем «моложе» бетон, из которого получен бетонный лом, тем сильнее выражены его вторичные вяжущие свойства.

В данной работе в качестве минеральной добавки в составе композиционного гипсового вяжущего (КГВ) использовали сырьевые материалы стран Ближнего Востока (кварцевый песок, тонкомолотый отсев бетонного лома, вулканический туф).

Таблица 1

Химический состав используемых наполнителей

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Feоб	P_2O_5	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	SO_3	TiO_2	п.п.п.
Кварцевый песок	94,32	2,61	(0,42, 0,81)	-	0,46	0,66	0,22 +0,65	0,01	0,16	0,65
Отсев дробления бетонного лома	90,1	1,3	2,6	1,4	2,0	0,3	1,2	0,4	0,15	0,42
Цеолитный туф	70-75	10-16	До 4	-	До 1	До 3	2-6	-	-	-

Для активации процессов гидратации КГВ в лабораторной шаровой мельнице осуществляли помол минеральных добавок, с последующим перемешиванием с портландцементом и гипсовым вяжущим, совмещенным с кратковременным помолом. Введение минеральных добавок в гипсоцементные композиции позволяет влиять на этапы твердения и способствовать изменению конечных свойств материала.

Для оценки свойств минеральных добавок определялась их активность по поглощению гидроксида кальция в твердеющей системе до регламентированных пределов (не выше 1,1 и 0,85 г/л - в пересчете на оксид кальция), соответственно, на 5-е и 7-е сут. (по ТУ 21-31-62-89 - Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее). Установлена концентрация CaO в растворах: с тонкомолотым кварцевым песком при обязательном отношении Д/Ц=1:1; с цеолитным туфом при обязательном отношении Д/Ц = 0,25:1, что связано с образованием при измельчении на поверхности минеральных добавок нарушенного микрослоя, содержащего в очень ограниченных количествах аморфный SiO_2.

Повышенная активность кремнеземистого компонента и его механическая деструкция ускоряют гидролиз клинкерных минералов путем связывания $Ca(OH)_2$ с образованием дополнительных порций CSH(B) за счет частиц наноразмерного уровня, которые играют роль зародышей кристаллизации новых фаз, способствуют существенному увеличению количества активных центров в единице объема материала, что позволяет управлять процессом образования эттрингита, приводит к синтезу специфической морфологии новообразований. Все это обеспечивает существенный прирост прочности композитов, повышает их водостойкость. Учитывая полученные данные, дальнейшие исследования проводили на КГВ следующего состава, мас. %: гипсовое вяжущее 60, портландцемент 20, кремнеземистая добавка 20.

В данной работе были проведены сравнительные исследования влияния

удельной поверхности и гранулометрического состава составляющих компонентов КГВ методом лазерной гранулометрии, позволяющим непосредственно определять размеры частиц (от 0,2 до 600 мкм) и процентное содержание их в анализируемом материале. Установлено, что оптимальная удельная поверхность кремнеземсодержащих добавок – 500 м^2/кг. Интегральные кривые распределения частиц по размерам КГВ с различными минеральными добавками имеют схожий полифракционный характер (рис.1).

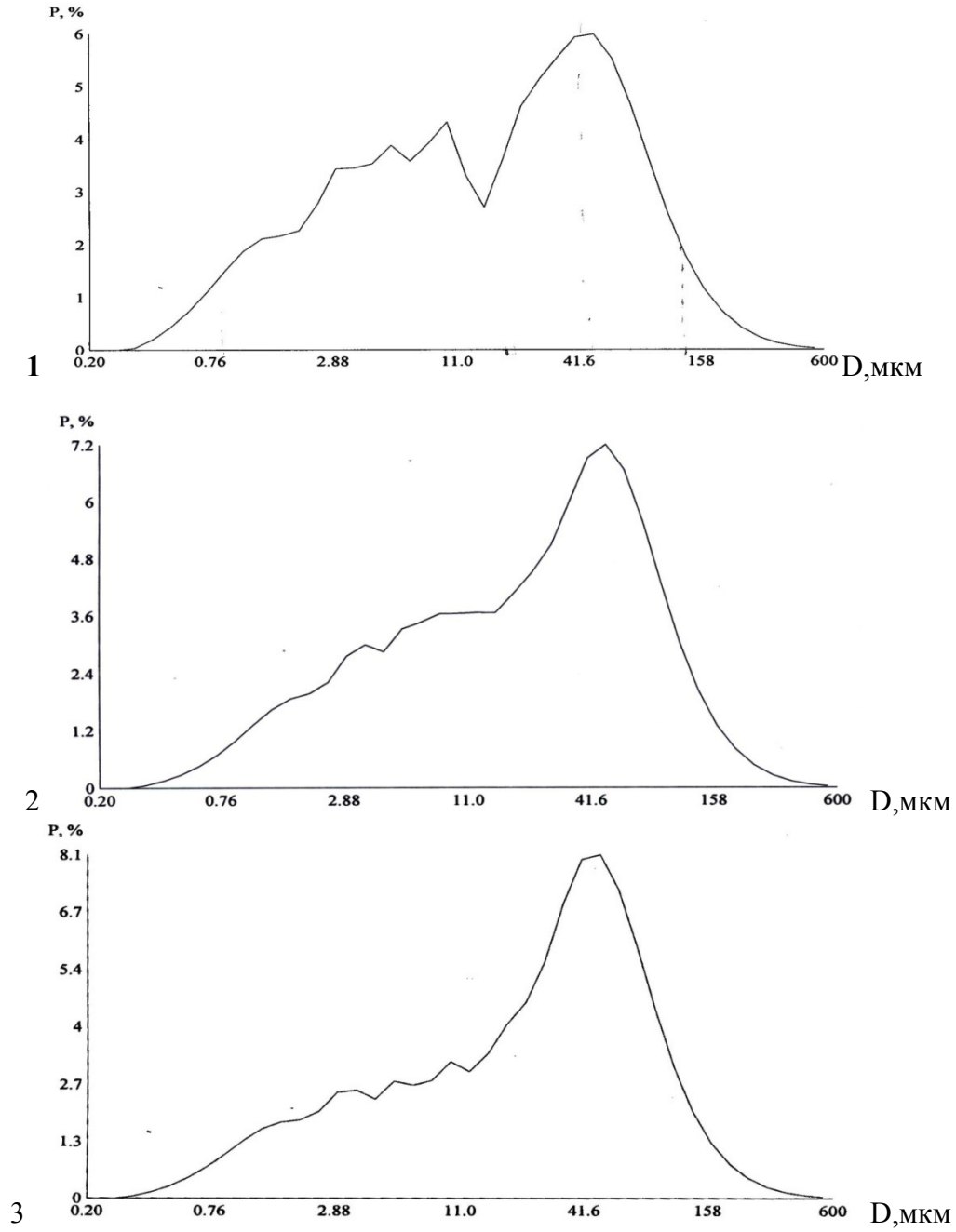


Рис. 1. Гранулометрический состав КГВ с минеральной добавкой бетонного лома (1), цеолитного туфа (2), кварцевого песка(3)

Основной диапазон размеров частиц, в который попадает более 80% материала, ограничивается фракциями (11–158 мкм), у КГВ с тонкомолотыми отходами бетонного лома наблюдается четыре ярко выраженных пика – 1-й с максимальным содержанием частиц 41.6 мкм, 2-й – с максимальным содержанием частиц 11 мкм, 3-й – 5,47 мкм и 4-й - 2.88 мкм. Составы КГВ и результаты исследования их основных свойств приведены в табл. 2. Наибольший интерес представляет КГВ с тонкомолотыми отходами бетонного лома, обладающие лучшими показателями предела прочности на сжатие ($R_{сж}$ = 22–29 МПа).

Методами ДТА, РФА и электронной микроскопии изучали фазовый состав и структуру гипсоцементной матрицы с различными минеральными добавками (состав вяжущего, % по массе: гипсовое вяжущее - 60, портландцемент - 20, минеральная добавка - 20) в возрасте 2 час, 14 и 28 суток.

Таблица 2

Состав и свойства композиционного гипсового вяжущего

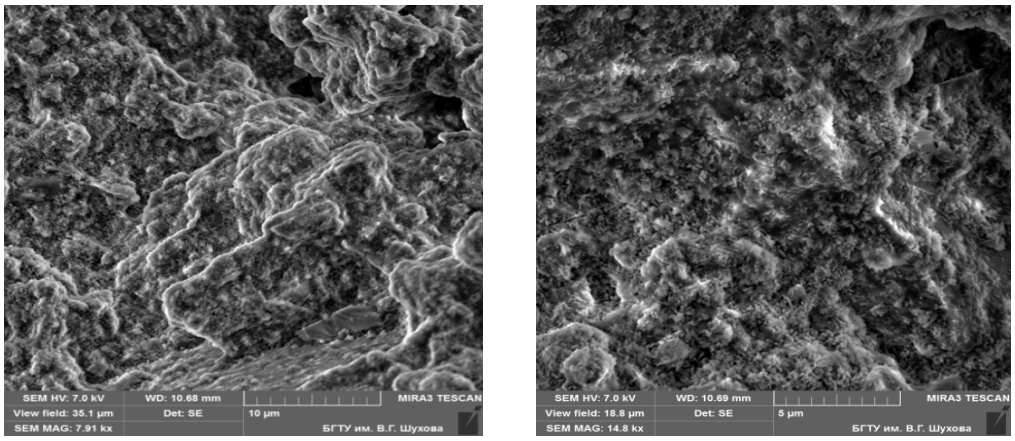
№ п\п	Состав КГВ, % по массе					В/В	Расп-лыв, мм	$R_{сж}$, МПа		
	Г	Ц	Туф	Бетонный лом	Молот. песок			2часа	7суток	28суток
1	60	20	-	20	-	0,45	110	4.42	18.61	28.1
2	60	20	20	-	-	0,45	185	3.62	11.81	21,3
3	60	20	-	-	20	0,45	120	3,94	14,21	24,8

Для исследования микроструктуры был использован растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3, что позволяет существенно повысить информативность полученных результатов.

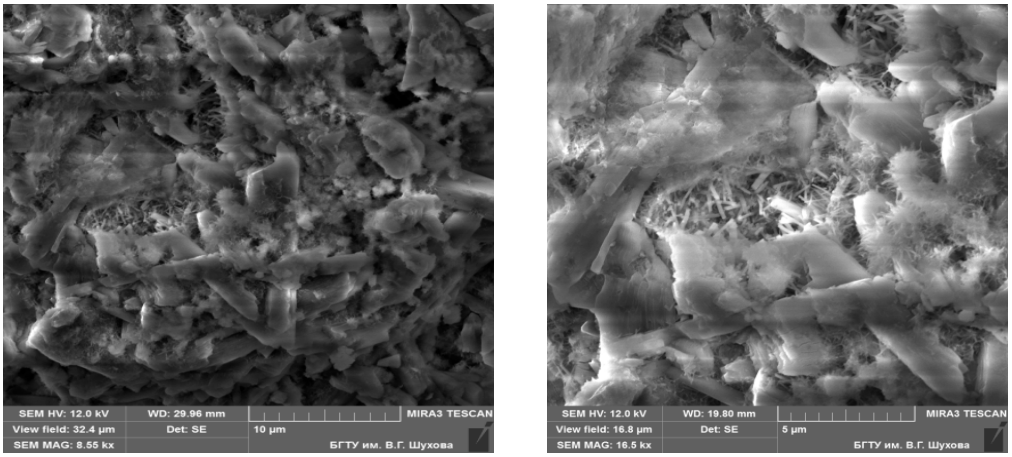
Анализ микроструктуры показал (рис. 2), что на ранней стадии гидратации (через 2 часа) в композициях с бетонным ломом образуются новообразования толщиной в 1-2 мкм, которые, судя по характерной морфологии, можно отнести к C-S-H-гелю, в основном имеющему переменный состав и аморфную природу. В его структуре выявлены также слабо закристаллизованные области, обозначаемые как C-S-H(I) и C-S-H(II).

В композициях с туфом (рис.3) образуется рыхлая, пористая структура с крупными кристаллами двуводного гипса, в композициях КГВ с кварцевым песком (рис.4) – наблюдается структура материала, аналогичная композициям с туфом. Несколько позднее, через 7 суток видны сросшиеся кристаллы гипса, находящиеся в стадии геометрического отбора растущих кристаллов.

а)



б)



в)

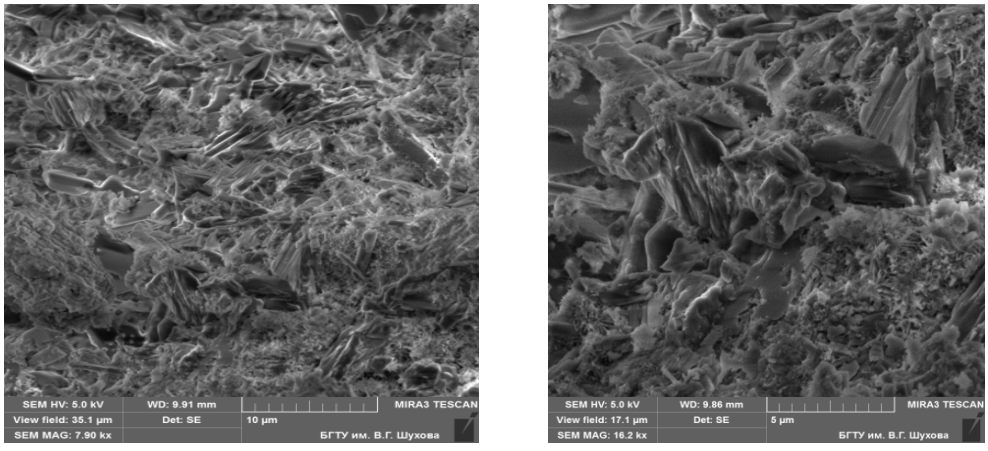
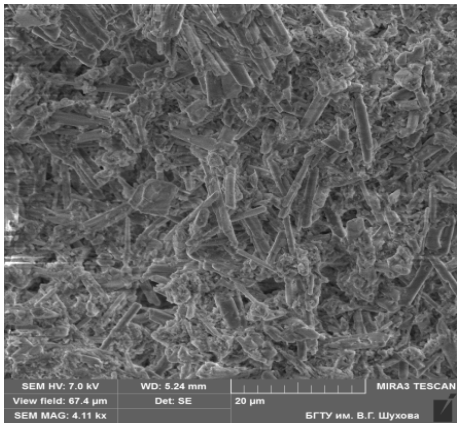
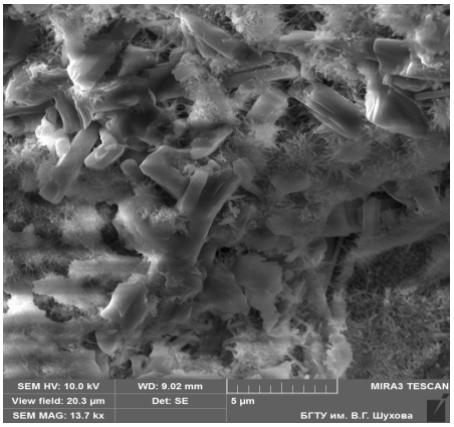


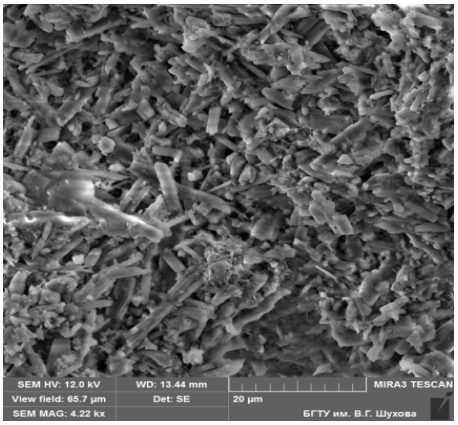
Рис. 2. Микроструктура затвердевшего КГВ с минеральной добавкой бетонного лома
а) через 2 час: б) – через 7 сут; в) через 28 сут

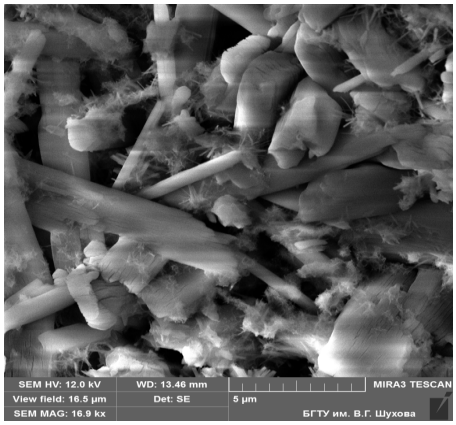
а)



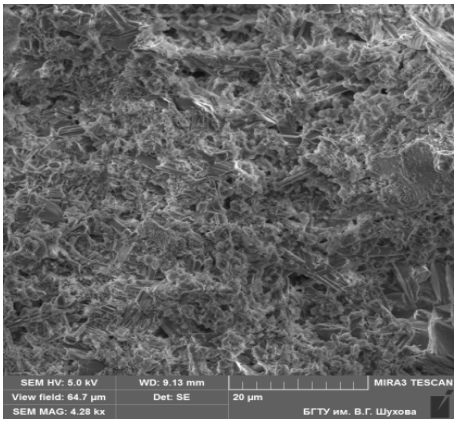


б)





в)



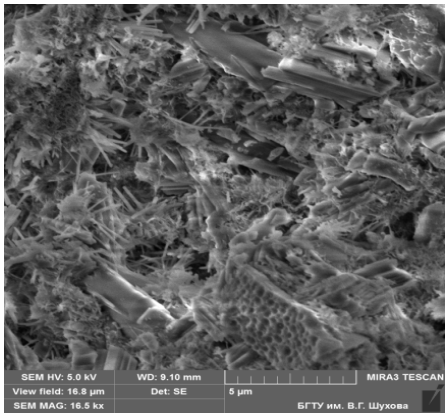
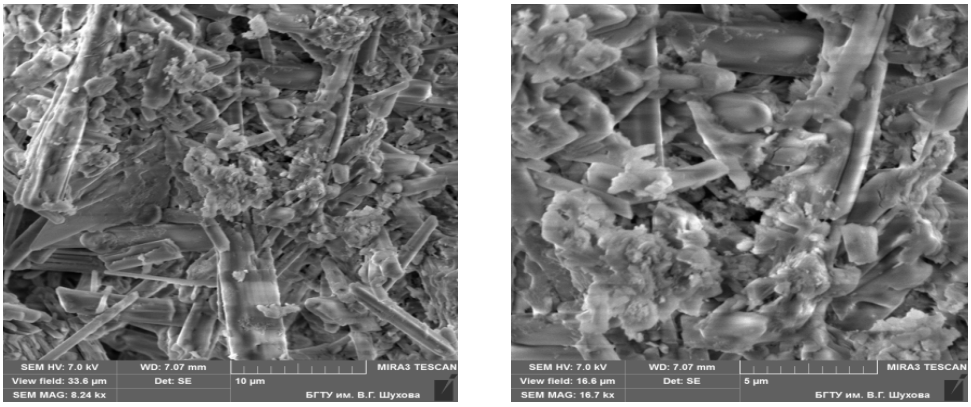
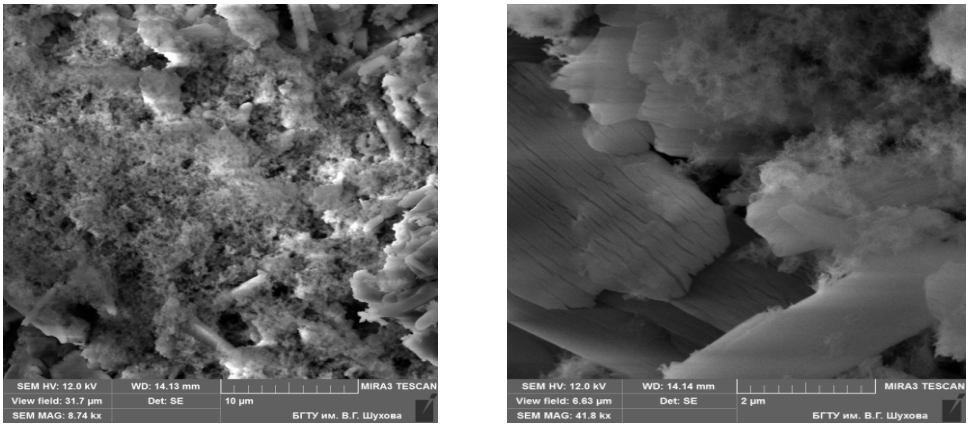


Рис. 3. Микроструктура затвердевшего КГВ с туфом
а) через 2 час: б) через 7 сут; в) через 28 сут

а)



б)



в)

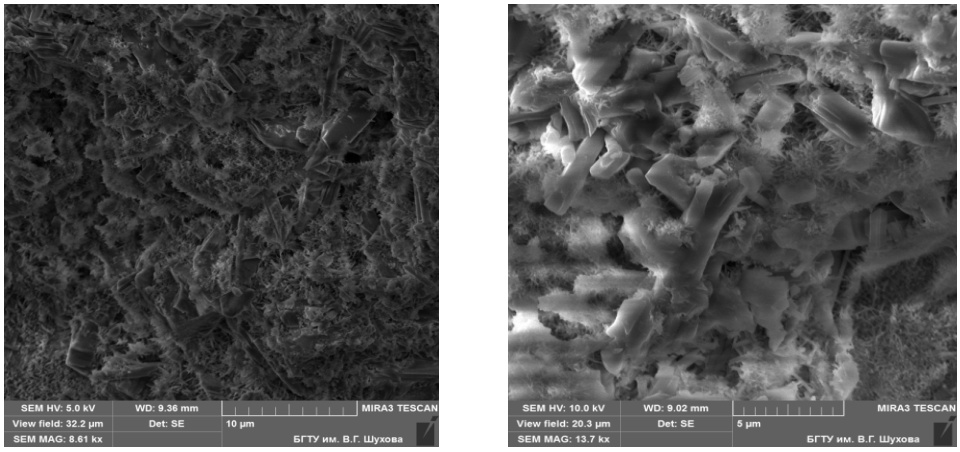


Рис. 4. Микроструктура затвердевшего КГВ с кварцевым песком:
а) через 2 час: б) – через 7 сут; в) через 28 сут

В порах всех образцов обнаружено скопление игольчатых кристаллов, которые вырастают из матрицы C-S-H-геля, и, пронизывая поры, увеличивают число контактов, гидросиликаты кальция приобретают морфологию дендритоподобных образований, создающих уплотненную оболочку вокруг частиц гипса. За счет гидросиликатов такой морфологии гипсоцементный камень приобретает прочность.

В композициях с бетонным ломом имеющиеся поры практически полностью зарастают мелкими кристаллами гидросиликатов кальция, выполняющими армирующую функцию, по сравнению с образцами двух других составов. К 28 суткам оболочка гидросиликатов становится достаточно толстой, частицы объединяются в непрерывную структуру, с упрочненными связями между кристаллами гипса. Результаты испытаний на прочность затвердевших образцов (табл. 2) доказывают положительное влияние тонкодисперсных продуктов дробления бетона в составе КГВ. Наблюдается образование гидрокарбо-алюминатов кальция, содержащих в своей формуле ионы CO_3 типа $CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4*6H_2O$, а также увеличение контактной поверхности между кристаллогидратными новообразованиями, что приводит к повышению прочностных показателей материала.

По данным РФА, основным цементирующим веществом исследованных проб является двуводный сульфат кальция (*d*=7,62;4,28;3,81…Å). На рентгенограмме КГВ с минеральной добавкой бетонного лома, кроме пиков остатков непрогидратированных клинкерных минералов (d=3,02; 2,86; 2,7 и 2,6 Å) имеется равный им по величине резкий острый пик с межплоскостным расстоянием 4,91 Å, принадлежащий портландиту. Дифракционные линии (d=3.5; 1,852 А) свидетельствуют о незначительном содержании ангидрита $CaSO_4$; на рентгенограмме имеются следы эттрингита (d = 4,73 Å). Данные рентгенофазового анализа полностью подтверждают результаты ДТА.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что тонкомолотые минеральные добавки их бетонного лома, вулканического туфа и кварцевого песка являются эффективным компонентом для получения КГВ. Установлена возможность управления морфологией новообразований в формирующейся гипсоцементной матрице применением минеральных добавок различного генезиса.

Литература

1.Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья. Известия вузов. Строительство. №4. -2012.- С.3-11.

2. Lessowik W.S., Tschernyschewa N.W. Weimar, 2011. Composite gypsum binder using the technogenic raw material: 1.WEIMARER GIPS MEETING, Weimar Gypsum Conference. March 30-31.- 2011.- P .407-416.

3. Fisher H.-B., Weimar, 2012. On the influence of various agents on the tile hydration of Calciumsulfathalbhydrat/18. Ibaus. International Conference on Building Materials.

4. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. 2012. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. Москва: Изд-во «Де Нова». 2012. - 196 с.

5. Баженов Ю.М., Батаев Д.К.-С., Муртазаев С-А.Ю. 2006. Энерго- и ресурсосберегающие материалы и технологии для ремонта и восстановления зданий и сооружений. Москва: Издательство «Комтех-Принт» - 235с.

6. Чернышева Н.В., М.С. Агеева М.С., Эльян Исса Жамал Исса, Дребезгова М.Ю. Влияние минеральных добавок различного генезиса на микроструктуру гипсоцементного камня / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2013. №4. –С.12-18.

N.V. Chernysheva, Eliya Jamal Issa Issa

Gypsum cement compositions of raw materials in the Middle East

Belgorod State Technological University
im. VG Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova, 46

Using modern fast setting gypsum-containing building materials for housing will allow taking into account local social and climatic conditions of the Middle East to create a comfortable pre-fabricated homes to live in, as well as the possibility of acquiring its people with limited incomes.

In order to obtain composite gypsum binders (CGC) have been a number of tests: The optimum particle size distribution of active mineral additives composed by CGC laser granulometry , the required amount of mineral additives for the binders were adjusted by the concentration of calcium oxide contained in special preparations are aqueous suspension of plaster of paris , portland cement and active mineral additives . The structure of the solidified matrix determined XRD , DTA and electron microscopy. CGC obtained intergrinding mineral additives (silica sand, volcanic tuff , sifting crushing demolished concrete) , Portland cement CEM I 42,5 N and superplasticizer -3, followed by mixing with gypsum binder brand G - 5B II.

Great interest as an object of research and utilization of technogenic raw materials is the use of recycled concrete breakage as a mineral additive comprising CGC . In previous studies, the expediency of its use for filler cement systems . Notes that its astringent part consists of hydro calcium group C_2SH_2 nomenclature Bogga , calcium hydroxide and residues neprogidratirovannyh clinker minerals , mainly Belita . This material has a pronounced secondary binding properties.

Studies conducted on CGC following composition by weight . % : Gypsum binder 60 , Portland 20 , siliceous additive 20. The optimal surface area siliceous additive - 500 m2/kg . Of greatest interest is KGW waste concrete with fine ground scrap with better indicators of the compressive strength (Rszh = 22-29 MPa).

Study the microstructure of composites (electron microscope Tescan MIRA 3) , showed that at the early stage of hydration (2 hours) in the compositions with concrete scrap formed tumors 1-2 microns thick , which, judging by their characteristic morphology can be attributed to CSH- gel generally having a variable composition and amorphous nature . In its structure identified as a weakly crystallized region , referred to as CSH (I) and CSH (II). In compositions with tufa formed loose, porous structure with large crystals of gypsum dihydrate , in the compositions of CGC with quartz sand - observed structure of the material , similar compositions with tuff. Somewhat later , after 7 days visible fused gypsum crystals are at the stage of geometrical selection of the growing crystals.

In compositions with concrete scrap existing pores almost completely overgrown with small crystals of calcium hydro performing a reinforcing function. By 28 days of hydro shell becomes thick enough , the particles are combined into a continuous structure with strengthened ties between the gypsum crystals. Observe the formation of calcium hydrocarboaluminates containing ions in its formula CO_3 type

$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4$ $*6H_2O$, and increase the contact surface between the crystal hydrate tumors , which leads to increased strength characteristics of the material. On radiographs CGC with mineral admixture concrete breakage , except calcium sulfate dihydrate peaks (d = 7,62; 4,28; 3,81 ... Å) and residues neprogidratirovannyh clinker minerals (d = 3,02; 2,86; 2,7 and 2,6 Å) is available by equal harsh sharp peak with interplanar spacing 4,91 Å, belonging to portlandite , there are traces of ettringite (d = 4,73 Å). RFA data fully confirm the results of the DTA . Thus, the results of the research showed that the mill ground mineral supplement their concrete breakage , volcanic tuff and quartz sand are an effective component for CGC . The possibility of control the morphology of neoplasms in the emerging gypsum cement matrix using mineral supplements of various origins.

Н. В. Чернышева, С.-А.Ю. Муртазаев*, А.Х. Аласханов*

Стеновые гипсосодержащие материалы на основе сырьевых ресурсов Чеченской республики

БГТУ им.В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия
ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия*

В настоящее время Чеченская республика ощущает потребность во многих строительных материалах, особенно стеновых. При рациональном использовании имеющейся минерально-сырьевой базы на основе передовых технологий можно получить конкурентоспособную строительную продукцию, не уступающую зарубежным аналогам. Это в полной мере относится к получению гипсовых композиционных вяжущих, позволяющих значительно снизить дефицит стеновых материалов для восстановления и строительства разрушенных зданий и сооружений в Чеченской республике (ЧР) [1-3]. Особенно эффективно производство стеновых камней и блоков из мелкозернистого бетона на КГВ с использованием техногенного сырья – золо-шлаковых отходов, продукта многолетнего функционирования ТЭЦ г. Грозного (рис.1), что будет способствовать снижению дефицита стеновых материалов и значительному сокращению сроков возведения зданий.

В данной работе в качестве минеральной добавки в составе КГВ использовали техногенное сырье – тонкомолотые шлак и золу-уноса Грозненской ТЭЦ.

Рис.1- Накопления золошлаковых отходов ТЭЦ г. Грозный

Установлено, что удельная поверхность золы и шлака не тождественна истинной поверхности, причиной чему является микропористость частиц, которая может быть не только закрытой, но и открытой, что подтверждается микроанализом структуры и морфологии минеральных добавок. Источником образования пор являются процессы дегидратации глинистых минералов и

диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. В результате возникновения газообразной фазы, состоящей из H_2O, CO_2, SO_3 происходит вспучивание капелек вязкого расплава. Количество пор, сосредоточенных на поверхности частиц золы-уноса, по сравнению со шлаком, больше и она обладает значительно большей полной удельной поверхностью (табл.1)

Таблица 1

Показатели свойств тонкомолотых минеральных добавок

Показатель	Тонкомолотые минеральные добавки	
	зола-уноса	шлак
Удельная поверхность по ПСХ-2, $м^2/кг$	690	470
Удельная поверхность на приборе Сорби-М (4-х точечный метод БЭТ, $м^2/кг$	0,072	0,002
Объем пор с R<19,4 нм, $м^3/кг$	18	3

Гидравлическая активность является наиболее важным свойством золошлаковых смесей ТЭЦ, обусловливающим возможность их применения в составе вяжущих веществ и растворов. В составе зол и шлаков ею обладают продукты обжига глин: аморфизованное глинистое вещество типа метакаолинита, аморфные SiO_2 и $A1_2O_3$, алюмосиликатное стекло. Химический состав минеральных добавок представлен в табл.2

Таблица 2

Химический состав используемых минеральных добавок

Вид добавки	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3
Шлак	67,46	15,05	2,65	0,36	0,54	5,45	5,16	2,59	0,24
Зола-уноса	32,44	5,57	31,37	0,28	2,35	19,8	2,02	0,86	1,28

Из химического состава минеральных добавок видно, что они содержат SiO_2 и $A1_2O_3$ (шлак в 2 раза больше, чем зола-уноса), которые в измельченном виде способны при обычных температурах связывать гидрат окиси кальция с образованием нерастворимых соединений, т.е. обладают пуццолановой активностью, следовательно, могут быть использованы при производстве КГВ в качестве активных минеральных добавок.

Более кислые минеральные добавки обладают повышенной активностью, о чем можно судить по величине глиноземного модуля или модуля активности (табл.3)

Таблица 3

Сопоставление характеристик золошлаковых отходов Грозненской ТЭЦ

Характеристики	Ед.изм.	Шлак	Зола-уноса
SiO_{2+} Fe_2O_{3+} Al_2O_3	%	85,16	69,38
CaO+ MgO	%	5,99	22,13
CaO+ MgO/ SiO_{2+} Fe_2O_{3+} Al_2O_3	%	0,07	0,32
Al_2O_3/ SiO_2	%	0,22	0,17

Полученные результаты подтверждаются экспериментальными данными кинетики тепловыделения минеральных добавок. Изучали кинетику тепловыделения золы-уноса и шлака с момента их смешения с водой затворения. В исследованиях был применен дифференциальный квазиизотермический калориметр с компьютерной обработкой (рис. 2).

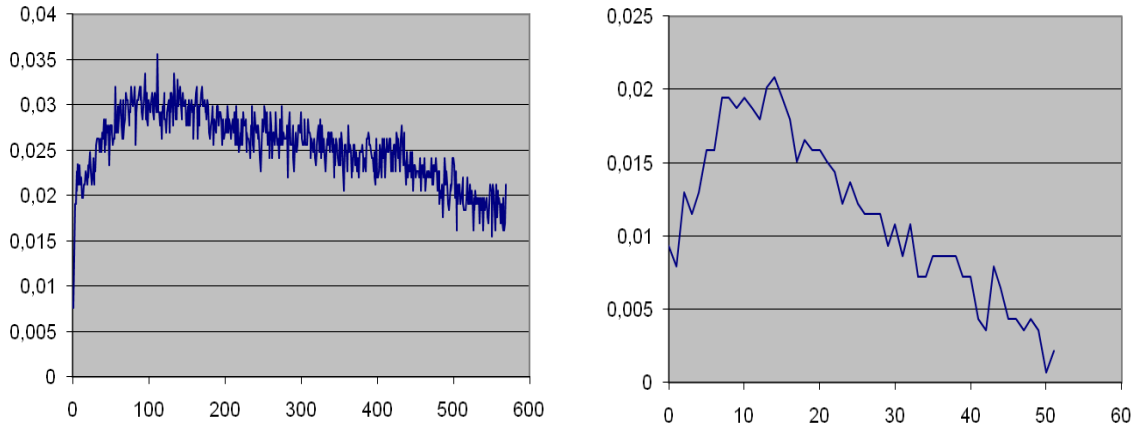
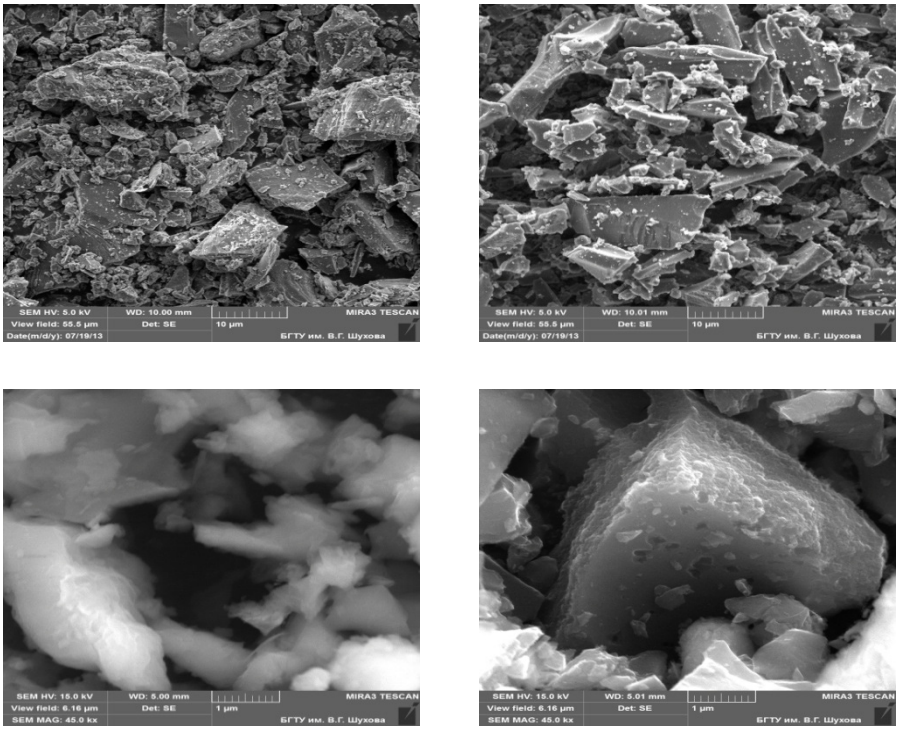


Рис. 2- Кривые кинетики тепловыделения систем:

а) зола + вода; б) шлак + вода

Установлено: тепловыделение золы-уноса и шлака отличается по своей интенсивности и продолжительности. Через 100с после контакта с водой скорость тепловыделения золы-уноса достигает максимального значения – 0,03 ед., отличается растянутостью и замедленным началом реакции взаимодействия с водой (через 10 с). Шлак значительно быстрее проявляет реакционную способность (через 1-2с) и через 10-15с его тепловыделение достигает своего максимального значения–0,02 ед. Особенность приведенных термограмм заключается в том, что интенсивность остаточного уровня тепловыделения в индукционный период через 200-500с после затворения водой у золы-уноса снижается лишь на 25% (до 0,02 ед), а у шлака резкий спад наблюдается через 15 секунд и тепловыделение практически заканчивается через 50 с. Данное явление можно объяснить тем, что в водной среде на поверхности зерен шлака имеется

большое количество активных центров различной природы, выступающих в качестве готовой подложки для образования зародышей гидратных соединений. Анализ микроструктуры и морфологии тонкомолотых минеральных добавок золы-уноса и шлака Грозненской ТЭЦ показали, что их форма частиц различается в зависимости от размера. Частицы шлака состоят в основном из плотных стекловидных частиц различной крупности кубической и закругленной формы, имеющие слоистое строение (рис. 3- а).



а б

Рис. 3 - Микроструктура и морфология тонкомолотых минеральных добавок: шлака (а) и золы-уноса (б)

Большая часть зольной пыли состоит из пористых стекловидных частиц различной крупности пластинчатой, неправильной и угловатой формы. Отличительной чертой является наличие в смеси пористых, сравнительно крупных частиц с вогнутой поверхностью, а также мелких частиц хлопьевидной структуры (рис.3-б). Необходимо учитывать, что минералогический состав золы-уноса будет различаться в зависимости от сорта, дисперсности распыленного угля, режимов сжигания и других факторов. Кристаллическая составляющая *золы-уноса* Грозненской ТЭЦ состоит из двух модификаций кварца (d=3,403; 3,247 …Å), магнетита Fe_3O_4 (d=2,987; 2,600; 2,119; 1,493… Å), кальцита $CaCO_3$ (d=3,081…Å), кальциевожелезистого силиката $CaFeSi_2O_6$. Превышение фона в области $\theta 20\text{-}40^o$ в основном связано с большим содержанием железа (рис. 4-1).

В *шлаках* Грозненской ТЭЦ (рис.4-2) в основном (до 95%) присутствует стеклофаза, что обусловлено увеличением длительности нахождения шлака в высокотемпературной зоне. Кристаллическая фаза представлена альбитом, NaAl-силикатами и Al-силикатами, несколькими различными модификациями кварца (SiO_2), отличающимися от природных модификаций параметрами кристаллической решетки (d=4,327; 4,106; 3,386; 3,283; 2,477; 2,351; 2,255; 2,140; 1,990; 1,7881,681; 1,660; 1,549; 1,458…Å), что связанно с его техногенным происхождением.

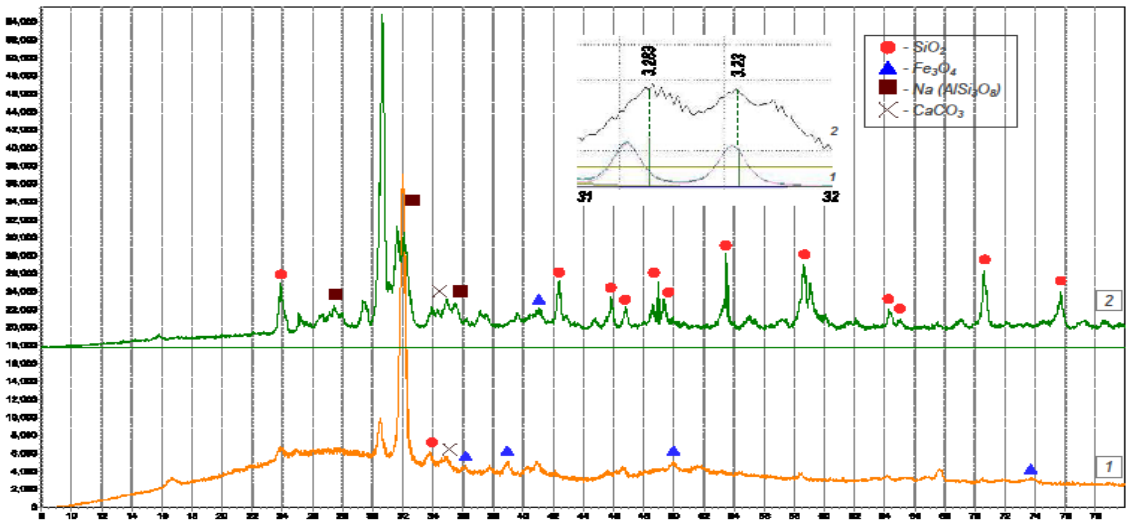


Рис. 4 - РФА золы-уноса (1) и шлака (2) Грозненской ТЭЦ
а- сравнение профилей основных межплоскостных расстояний $Na(AlSi_3O_8)$ в природе (1) и в шлаке (2)

Рентгенограмма содержит линии двух достаточно прочных разновидностей *силикатов* (альбита, анортоклаза типа K,Na($AlSi_3O_8$) с основными отражениями (d=3,888; 3,283; 3,23; 2,983Å), линии имеются *слюды* – гидронатрийалюмосиликатов (d=3,527 Å), *магнетита* Fe_3O_4 (d=3,00; 2,55… Å)и *кальцита* $CaCO_3$(d=3,03; 3,065…Å).В интервале углов θ 31 -32° наблюдается уширение межплоскостных расстояний натрийалюмосиликатов $Na(AlSi_3O_8)$, а также присутствует значительное фоновое увеличение под данными межплоскостными расстояниями (d=3,283-3,23Å), что говорит о частичном наличии их аморфизованного состояния (рис. 4-а). В результате расчета по максимальной интенсивности межплоскостных расстояний основных минералов - SiO_2, K,Na($AlSi_3O_8$) и фоновому значению (гало) установлено: содержание кристаллического SiO_2 – 56,9%, аморфного SiO_2 – 3,7%, аморфного K,Na($AlSi_3O_8$) – 39,4% (без учета других составляющих данной системы). По результатам количественного рентгенофазового анализа выявлено, что

золошлаковые отходы содержат в своем составе достаточно большое количество рентгеноаморфных веществ, определяющих их гидравлическую активность при взаимодействии с $Ca(OH)_2$ с образованием гидросиликатов кальция.

Долговечность гипсоцементных систем во многом зависит от правильного соотношения между количествами кремнеземистых добавок (КД) и портландцемента. Для установления влияния *дисперсности* и соотношения компонентов в КГВ на свойства и структуру затвердевшего камня изучали влияние тонкости их помола на основные физико-механические свойства.

Кривые гранулометрического состава шлака и золы-уноса с удельной поверхностью 470 и 690 $м^2$/кг соответственно, показали (рис.5), что основной диапазон размеров частиц золы- уноса, в который попадает более 90 % материала, ограничивается фракциями (18,15 . . . 201 мкм); а частиц шлака – фракциями (1,1. . .60,35 мкм).

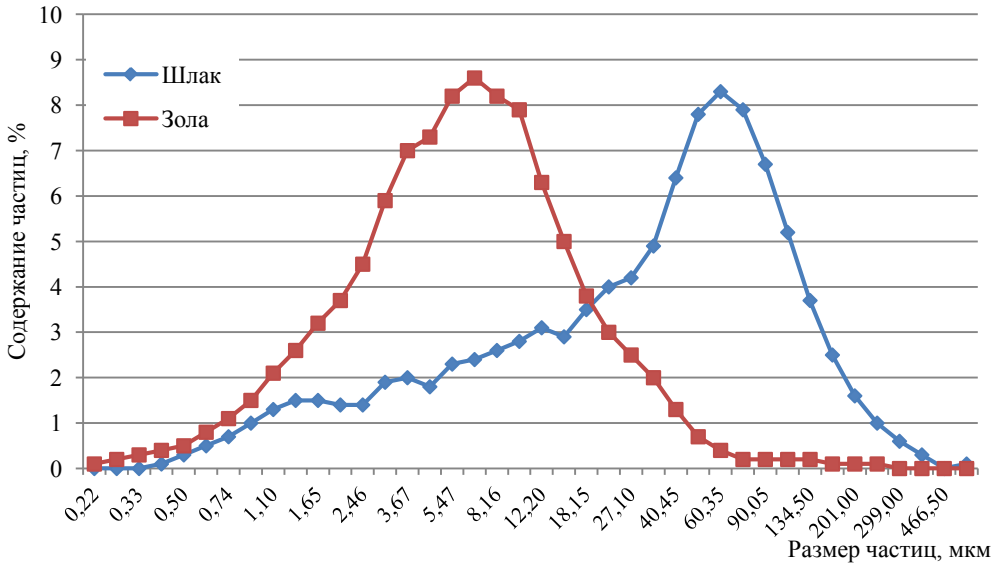


Рис.5 - Сравнение распределения частиц по размерам

Интегральные кривые распределения по размерам частиц КГВ с различными минеральными добавками (золой-уноса и шлаком) представлены на рис.6. График распределения частиц по размерам портландцемента и КГВ на шлаке схожи, с основным диапазоном частиц в области (11,0…148 мкм), у гипса – (8,16–40,45 мкм), наблюдается два ярко выраженных пика и увеличение содержания более тонкой фракции. У КГВ на золе-унос основной диапазон частиц смещается в область более тонких фракций (0,99…66,4 мкм), что в дальнейшем приводит к увеличению водопотребности КГВ и подтверждается экспериментально.

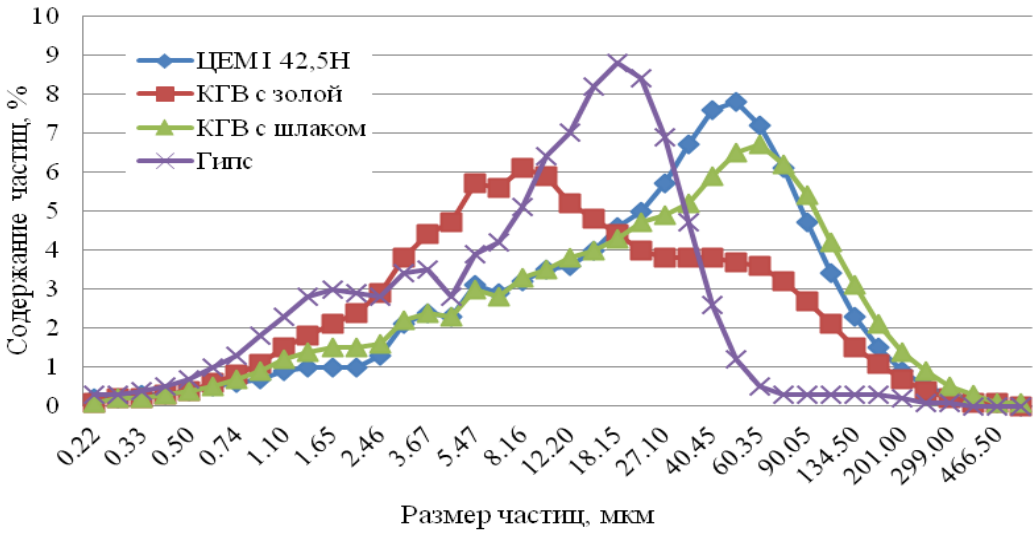


Рис. 6 - Гранулометрический состав КГВ и его компонентов

Условиями создания долговечных и высокоэффективных КГВ является правильно подобранное и скорректированное соотношение между гидравлическим вяжущим и активной минеральной добавкой. Максимально допустимые концентрации CaO в суспензиях гипса, цемента и пуццоланы через 5 и 7 суток в 1,1 и 0,85 г/л, установленные ТУ 21-31-62-89, определяют минимально необходимое количество пуццолановой добавки, входящей в состав КГВ. Вяжущее, соответствующее этим требованиям, твердеет без вредных внутренних напряжений, ведущих к объемным деформациям и появлению трещин.

Об эффективности действия исследуемых добавок свидетельствует снижение концентрации оксида кальция в растворе : *для золы-уноса* через 5 суток до 1,23…0,86 г/л, на 7-е сутки до 1,18…0,84 г/л, при обязательном соотношении Д/Ц=1:1,5; *для шлака* через 5 суток до 0,22…0,14 г/л, на 7-е сутки до 0,15…0,13 г/л, при обязательном соотношении Д/Ц=1:0,5. Полученные отношения между Д/Ц положены в основу расчета составов КГВ, которые были приняты следующими (табл. 4) .

Таблица 4

Составы КГВ, подобранные по ТУ 21-31-62-89

№ состава	Содержание компонентов, %			
	гипс	портландцемент	шлак	зола-уноса
1	70	20	10	-
2	70	12	-	18

Со снижением концентрации гидроксида кальция, постепенно исчезают условия образования высокоосновных гидроалюминатов кальция и эттрингита.

Полости между кристаллами дигидрата сульфата кальция заполняются мельчайшими частицами новообразований и ультрадисперсными частицами портландцемента и активной минеральной добавки, что способствует увеличению контактов между кристаллами и повышению плотности, прочности, водостойкости и долговечности в целом затвердевшего вяжущего, что подтверждается комплексными исследованиями фазового состава, процессов гидратации и структурообразования камня на КГВ методами электронной микроскопии и РФА (рис.7).

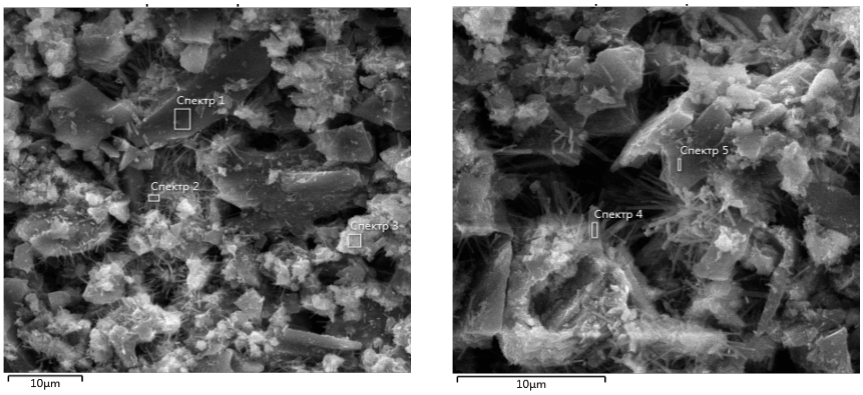


Рис. 7 - Продукты гидратации КГВ с золой-уноса

Клинкерные минералы с золой-уноса прореагировали более активно, в данной системе присутствует большее количество $Ca(OH)_2$ *(d*=4,9…Å*)* и $CaCO_3$ (*d*=2,088;1,89…Å), что подтверждается РФА и элементным составом микрозондирования, но на рентгенограммах эти отражения явно не выражены, т.к. перекрываются отражениями гипса (рис.8).

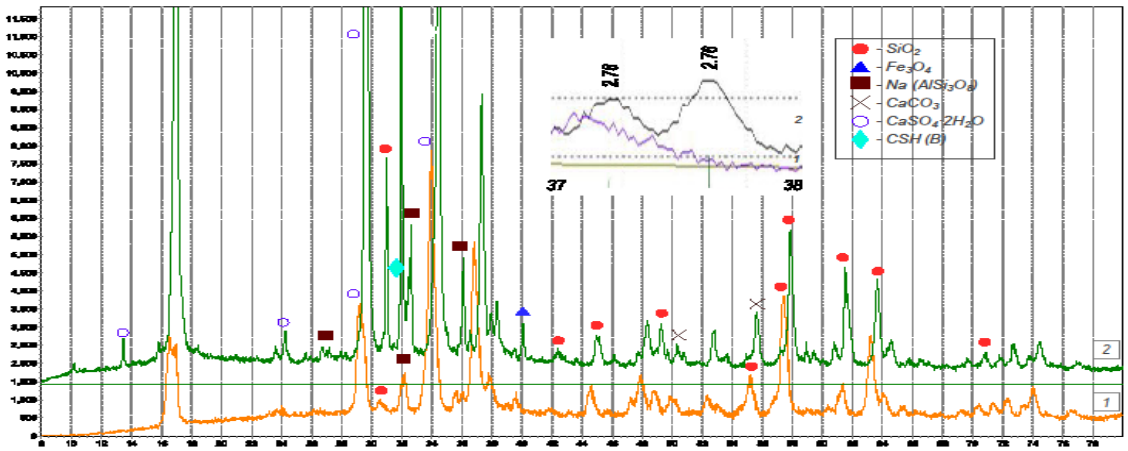


Рис.8 - РФА КГВ с золой-уноса (1) и КГВ со шлаком (2)
а- сравнение профилей основных межплоскостных расстояний алита и белита в КГВ с золой-уноса (1) и в КГВ со шлаком (2)

Рентгенограмма содержит линии двух достаточно прочных разновидностей *силикатов* (альбита, анортоклаза типа K,Na($AlSi_3O_8$) с основными отражениями (d=3,888; 3,283; 3,23; 2,983… Å).

Таким образом, установлен характер влияния кремнеземсодержащих компонентов из техногенного сырья ЧР на процессы структурообразования системы «гипс – цемент - золошлаковая минеральная добавка – СП – вода» при твердении водостойкого КГВ за счет синтеза крупных кристаллов двуводного гипса, выполняющих функцию регулируемого раннего схватывания и быстрого набора прочности. Гидратация клинкерных минералов обеспечивает за счет создания малорастворимых новообразований в ранее созданной структуре композита повышение его водостойкости. Последующий рост эксплуатационных характеристик обеспечивается новообразованиями 2-ой генерации гидросиликатов Са за счет взаимодействия выделяющегося портландита при гидратации алита с рентгеноаморфными частицами золошлаковой смеси. Подобный механизм гидратации КГВ минимизирует внутренние напряжения и объемные деформации, в связи с чем уменьшается количество микротрещин, что приводит к повышению эффективности синтезируемого КГВ по сравнению с традиционно применяемым гипсовым вяжущим..

Литература.

1. *Лесовик, В.С.* Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья / В.С. Лесовик, Н.В. Чернышева, В.Г. Клименко // Известия вузов. -Строительство. – 2012 - №4. С.3-11.

2. *Муртазаев, С-А.Ю.* Использование золошлаковых смесей ТЭЦ для производства композиционных гипсовых вяжущих / С.-А.Ю. Муртазаев, Н.В. Чернышева, А.Х. Аласханов // Экология и промышленность России, июль 2013. – С.26-29.

3. *Муртазаев, С-А.Ю.* Использование композиционных гипсовых вяжущих на техногенном сырье в производстве стеновых материалов/ С.-А.Ю. Муртазаев, Н.В. Чернышева, А.Х. Аласханов, М.С. Сайдумов// Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. акад. М.Д. Миллионщикова. – Грозный, 2011. – вып. 11. – С.161-167.

N.V. Chernysheva, S.-A.YU. Murtazaev *, AH Alachanov *

Wall gypsum-containing materials on the basis of raw materials of the Chechen Republic

BSTU im.V.G. Shukhov Belgorod, Russia
GGNTU them. Acad. MD Millionshtchikov, Grozny, Russia *

Currently Chechnya feels the need in many building materials, and therefore the effective production of wall stones and blocks of fine-grained concrete CGC using man-made materials - ash and slag waste product of many years of operation in Grozny thermal power station , which will help reduce the deficit wall materials and a significant reduction in terms of construction of buildings . In studies as a mineral additive used KGW technogenic raw materials - mill ground slag and fly ash Grozny thermal power station.

It has been established that the surface area of the slag and ash is not identical to the true surface , which is a cause of particle microporosity which can not only be closed but open . The number of pores , the particles are concentrated on the surface of the fly ash , as compared with the slag , it is larger and has a significantly greater total specific surface.

Hydraulic activity is the most important property of slag mixtures thermal power station , which composed of ash and slag products have firing clays : clay type substance amorphized metakaolinite , amorphous SiO_2 and $A1_2O_3$, aluminosilicate glass . Slag mixtures contain SiO_2 and $A1_2O_3$ (slag in 2 times more than the fly ash) which are in particulate form capable of binding at ordinary temperatures, the calcium hydroxide to form insoluble compounds, i.e. exhibit pozzolanic activity may therefore be used in the manufacture of CGC as active mineral additives.
Installs: heat of fly ash and slag from the time of their mixing with the mixing water is characterized by its intensity and duration. The intensity level of the residual heat in the induction period at 200 - 500c after mixing with water in the fly ash is only reduced by 25% (to 0.02 units) , while the slag slump observed after 15 seconds and the heat is almost complete in 50 seconds. This phenomenon can be explained by the fact that the aqueous medium on the surface of grains of slag has a large number of active centers of various nature , acting as a finished substrate to nucleate hydrate compounds.

Ash particles consist primarily of dense glassy particles of different size and rounded cubic , with a layered structure , most part of the flyash is porous glassy particles of different size lamellar , irregular and angular shape . The distinguishing feature is the presence of a mixture of porous particles with a relatively large concave and fines flocculated structure.

Crystalline component of fly ash Grozny thermal power station consists of two modifications of quartz (d=3,403;3,247... Å), magnetite Fe_3O_4 (d=2,987; 2,600;2,119;1,493…Å), calcite $CaCO_3$ (d=3,081…Å), silicate kaltsievozhelezistogo $CaFeSi_2O_6$.

In Grozny thermal power station slags mainly (95%) is present glass phase due to increased length of stay in the high temperature zone of the slag . Crystalline phase is represented by albite , NaAl- silicates and Al- silicates , several different modifications of quartz (SiO2), differing from the natural modifications of the parameters of the crystal lattice , which is connected with its man-made origin. Radiographs line contains two fairly strong varieties of silicates (albite , anorthoclase of K , Na ($AlSi_3O_8$), there are lines of mica - gidronatriyalyumosilikatov , magnetite Fe_3O_4 and calcite . A broadening of the interplanar distances natriyalyumosilikatov Na (AlSi3O8), and there is a significant increase in the background under these interplanar distances (d = 3,283-3,23 Å), which indicates the presence of partially amorphized state. The calculation for the maximum intensity of the interplanar distances of essential minerals - SiO_2, K,Na($AlSi_3O_8$) and background value (halo) established that the content of crystalline SiO_2 - 56.9% , amorphous SiO_2 - 3,7%, amorphous K,Na($AlSi_3O_8$) - 39,4% (excluding other components of the system) . According to the results of quantitative X-ray analysis revealed that slag waste contain in their composition enough a large number of X-ray diffraction amorphous substances determine their hydraulic activity upon interaction with $Ca(OH)_2$ to form calcium hydrosilicate sratio was determined components in CGC : for fly ash A/C = 1:1.5 ; slag A/C = 1:0.5 , which is the basis for calculating the composition of CGC .

Table **Composition of CGC, selected by TU 21-31-62-89**

Component content, %			
Gyps	Portland	Slag	Fly ash
70	20	10	-
70	12	-	18

Sch. Kamilov, A. Tulaganow, Kh. Kamilov, St. Laue

Die Untersuchung der Baumörtel für Restauration historischer Baudenkmäler

Einführung

Es ist eine allbekannte Tatsache, dass der Zustand vieler historischer Baudenkmäler, die unter Verwendung der Gipsbindemittel gebaut wurden, relativ gut ist, obwohl diese Denkmäler vor vielen Jahrhunderten errichtet wurden. Das zeugt davon, dass die Gipsmörtel, die beim Bau von solchen Denkmälern verwendet wurden, feuchtigkeitsbeständig sind, und der Zustand dieser Mörtel bis jetzt sogar von der Außenseite gut ist. Bei der Restauration der beschädigten historischen Objekte ist es notwendig, nur jene Baumörtel zu verwenden, die nach ihren Eigenschaften den historischen Baustoffen eines zu restaurierenden Objekts passen.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, die physikalisch-technischen Eigenschaften von alten Baustoffen zu bestimmen, die Zusammensetzungen der historischen Baumörtel wiederherzustellen und die Restaurationsmörtel zu schaffen, die nach ihren Eigenschaften den historischen Baumörteln ähnlich sind /1/.

Rohstoffe und Untersuchungsmethodik

Um die festgelegten Aufgaben zu lösen, wurden die nach der alten Brenntechnologie hergestellten Bindemittel untersucht. Über die Untersuchungsergebnisse wurde es auf der 1. Gipskonferenz in Weimar berichtet.

Während den obenerwähnten Untersuchungen wurden solche Stoffe, wie Kalk, Lösslehm, Rotlehm (sogen. „kisil Kessak“) sowie gemahlener Ziegelbruch, Pflanzenasche (u. z. Reisschalenasche und Kameldornasche) als Mineralzusätze bei der Wiederherstellung der historischen Mörtelzusammensetzungen verwendet.

Die mineralogische Zusammensetzung des Rotlehms: Quarz (SiO_2), Albit ($NaAlSi_3O_8$), Illit ($KAl_2AlO_{10}(OH)_2$), Mikroklin ($KAlSi_3O_8$). Der Lösslehm besteht hauptsächlich aus dem Quarz (SiO_2) und Kaolinit.

Als Eiweißzusätze wurden solche Zusätze, wie Milch, Eiweiß und Kirschgummi zugegeben.
Die Eigenschaften der Baumörtel wurden in Übereinstimmung mit den geltenden Normen und Methodiken untersucht.

Besprechung der Untersuchungsergebnisse

Die Analyse von Literaturquellen zeigt, dass die organischen Zusätze (u. z. Kamelmilch „Susme“ /3-8/, Tischlerleim /9/, Reisschalen /10/, Eiweiß /11/, Dextrin, Wein, Zitronensäure /12,13/ u.a.) zu den Baumörtel zugegeben wurden, um ihre bautechnischen Eigenschaften zu verbessern. Neben den Gipsbindemitteln wurden auch die Mineralfüllstoffe, die sich durch Puzzolaneigenschaften kennzeichnen /14-16/, zugegeben, um die Mörtelwasserbeständigkeit zu erhöhen (d.h. die Wasserlöslichkeit des Kalziumsulfats zu verringern und die Bedingungen zur Bildung unlöslicher Verbindungen, die das Kalziumsulfat-Doppelhydrat schützen, zu schaffen).

Es ist festgestellt, dass der im Brennofenmodell gebrannte Gipsstein eine Normaldichte (0,6) hatte, obwohl er nach alter Technologie bis zu Grießfeinheit gemahlen wurde, Das ist darauf zurückzuführen ist, dass diese Bindemittelart den unlöslichen Anhydrit AIII (mehr als 21%) enthielt. Wie bekannt /15/ sind die entwässerten Halbhydrate nach ihrer Struktur den Halbhydraten ähnlich. Sie unterscheiden sich aber durch einen etwas höheren (um 5-6%) Wasseranspruch. Im Vergleich zu Halbhydraten ist der Wasseranspruch der löslichen Anhydrite um 25-30% höher.

Bei unseren Untersuchungen der Einwirkung der organischen Zusätze auf die Mörteleigenschaften betrug das Wasser-Gips-Verhältnis des Gipsteiges 0,6.

Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Erhöhung des Milchgehaltes in Prozentverhältnis zur Gipsmasse zur Verlängerung der Gipsabbindungszeit führt. So führt die Zugabe von Milch (1,5%) zum Gipsbindemittel, das im Brennofenmodell gebrannt ist, zur Verzögerung des Abbindungsbeginns um das 2fache und des Abbindungsendes um das 2,5fache im Vergleich zu Kontrollmörteln.

Die Milchzugabe zu Baumörteln im Altertum ist unserer Meinung nach damit verbunden, dass das Milchfett die Körner des Doppelhydrats umhüllt, und das den Zutritt zu seinen Körnern erschwert. Außerdem bilden sich die Abschirmfilme aus den oberflächenaktiven Stoffen an den Körnern des Halbhydrats während der Kristallisation. Diese Abschirmfilme bestimmen in hohem Maße die Eigenschaften der Bindemittel. So entstehen die Schutzhüllen an den Oberflächen, die den Hydratationsprozess hemmen und das Wasserdurchdringen in die Binderkörner erschweren. Da einige hochmolekulare Zusätze schwache Verzögerer sind, können diese Zusätze die Gipshärtung bedeutend hemmen, falls sie in großen Mengen zugegeben werden. Die Einwirkung solcher Zusätze ist hauptsächlich auf die Erhöhung der Medium Viskosität zurückzuführen, die die Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit nach sich zieht.

Es sei betont, dass das Kalzium-Doppelhydrat, das im Gipsbindemittel, das im Brennofenmodell gebrannt wurde, enthalten ist (8,49%), als Kristallisationszentrum dient und die Abbindungszeit verkürzt.

Die Untersuchungen zeugen davon, dass die Einwirkung des zugegebenen Kirschgummis (bis zu 1%) und Eiweißes (bis zu 1,5%) auf die Abbindungszeit unbedeutend ist (d.h. die Verlängerung der Abbindungszeit beträgt im Vergleich zu Kontrollmörteln nur 3-4min).

Neben der Messung der Abbindungszeit der Gipsbindemittel wurde auch die plastische Festigkeit untersucht. In Übereinstimmung mit den Standards wurde die Teigplastizität nach dem Zerfließen eines Fladens aus dem Gipsbindemittel von Normalkonsistenz bestimmt. Es sei betont, dass der Grad des Fladenzerfließens von der Viskosität und Schubspannungsgrenze abhängig ist.

Die Kinetik der Festigkeitssteigerung der Struktur eines härtenden zähplastischen Körpers (plastische oder strukturelle Festigkeit) kennzeichnet sich durch Schubspannungsgrenze eines Dispersionssystems, die nach dem Verfahren des Konus Tauchens in die härtende Masse bestimmt.

Während der Untersuchungen ist es festgestellt (Abb.1), dass die Milchzugabe neben der Verlängerung der Abbindungszeit auch auf die plastische Bindemittelfestigkeit bedeutend einwirkt. Dabei wird der Kolloidzustand des Bindemittels im Laufe der längeren Zeit im Vergleich zu anderen Bindemittelzusammensetzungen beobachtet.

Einige organische Stoffe (seifige oberflächenaktive Stoffe, Dextrin, Kasein u.a.) zeigen ihre oberflächenaktiven Eigenschaften und halten sich an den Bindemittelkörnern hauptsächlich durch van der Vaalssche Adhäsionskräfte fest /18/.

Die Untersuchungen der Strukturbildungskinetik bei der Kalkzugabe zeugen davon, dass die Existenzzeit der Koagulationsstruktur und die Abbindungszeit im Vergleich zu Bindemitteln ohne Zusatz bedeutend kürzer sind. Die Kalkeinwirkung auf die Gipseigenschaften ist darauf zurückzuführen, dass das Kalziumoxid im Vergleich zum Gips mit dem Wasser schneller zusammenwirkt. Dabei vergrößert sich seine spezifische Oberfläche bedeutend, was zur Erhöhung der Teigviskosität beträgt. Das führt zur Erhöhung der Strukturfestigkeit der zu untersuchenden Masse.

Die Bedeutung der plastischen Festigkeit als Äußerung der größten statischen Schiebspannung ist nur für jene Bindemittel objektiv, die eine Koagulationsstruktur haben. Wenn die härtende Masse eine kristalline Koagulationsstruktur bekommt, werden nicht das Zerfließen, sondern die die Quetschungserscheinungen beim Konus Tauchen beobachtet werden. Daraus können die erworbenen Werte als plastische Festigkeit für diesen Systemzustand nur bedingt betrachtet werden.

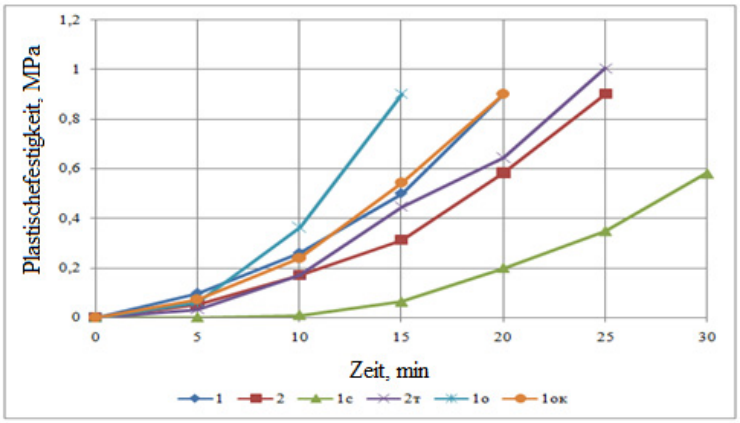


Abb.1: Änderung der plastischen Festigkeit der Bindemittel mit verschiedenen Zusätzen

Neben der Untersuchung der Strukturbildung am Abbindungsbeginn der Baumörtel mit organischen Zusätzen wurden auch ihre Festigkeitseigenschaften bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse (Abb.2) zeugen von der intensiven Festigkeitssteigerung bei allen Mörtelzusammensetzungen im Laufe von ersten sieben Tagen. Wahrscheinlich ist das damit verbunden, dass die Prüfkörper ihr freies Wasser verlieren. Nach 7 Tagen betrug die Festigkeit des Kontrollprüfkörpers 12MPa. Die Mörtelzusammensetzung, die das Kirschgummi (1%) enthielt, hatte eine geringste Festigkeit im Vergleich zu Kontrollprüfkörpern. Diese Mörtelzusammensetzung hatte in der Folgezeit sogar einen

gewissen Festigkeitsabfall. Die Festigkeit anderer Mörtelzusammensetzungen nach sieben Tagen war im Vergleich zu Kontrollprüfkörper um 10-18% höher.

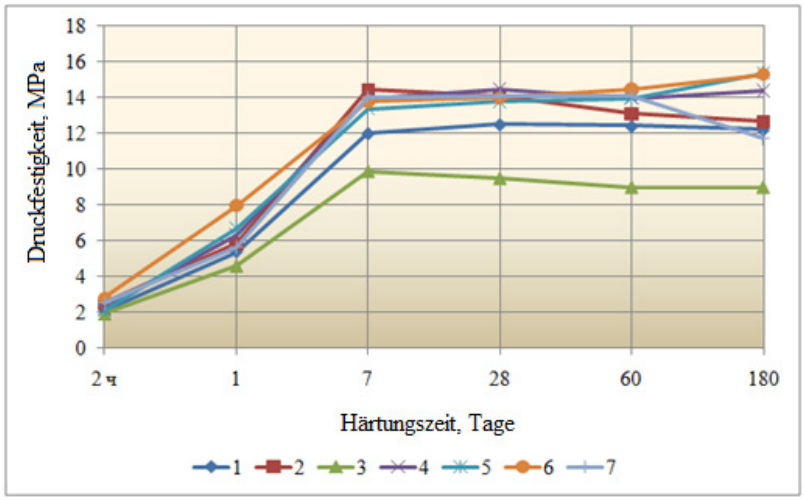


Abb.2: Einwirkung der organischen Zusätze auf die Mörtelfestigkeit
1 - Kontrollprüfkörper, 2- mit der Zugabe von Kirschgummi (0,5%), 3- mit der Zugabe von Kirschgummi (1%), 4- mit der Milchzugabe (0,5%), 5- mit der Milchzugabe (1%), 6 - mit der Zugabe von Eiweiß (0,75%), 7- mit der Zugabe von Eiweiß (1,5%)

Die Mineralzusätze (Kalk, Pflanzenasche und gemahlener Ziegelbruch) wurden auch verwendet, um die Mörteleigenschaften zu verbessern.

Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Branntkalk in gewissem Maße zur Erhöhung der Mörtelfestigkeit führt. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Anmachwasser hauptsächlich für die Wechselwirkung mit dem Branntkalk verbraucht wird, und die Wassermenge für die Gipsplastifirzierung nicht ausreicht. Dabei vergrößert sich die spezifische Branntkalk Oberfläche, was zur Erhöhung der Teigviskosität beiträgt. Es sei betont, dass die Zugabe von Branntkalk bei der Gipsmörtelzubereitung zur bedeutenden Temperaturerhöhung infolge der Kalklöschung führt.

Während unserer Versuche wurde auch der Staubkalk zu Baumörteln zugegeben. Dabei erhitzen sich die Prüfkörper nicht so stark. In diesem Zusammenhang unter Berücksichtigung der technischen Faktoren und Arbeitsschutztechnik wurde bei unseren weiteren Untersuchungen der Staubkalk verwendet. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der zugegebenen Staubkalkmenge auf die Abbindungszeit günstig einwirkt, d.h. zur Verlängerung der Abbindungszeit führt.

Es ist bekannt /8, 17/, dass unsere Vorfahren die Kameldornasche, Schilfasche und die Asche anderer Pflanzen, die beim Brennen viel Asche bilden, zu den Baumörteln zugeben. Es ist auch bekannt /18/, dass solche Aschen das aktive amorphe Siliziumdioxid (SiO_2) enthalten. Außerdem enthalten die Pflanzen- oder Holzaschen K, F, Mg, Ca und eine Rehe von Mikroelementen. In diesem Zusammenhang gelten sie als guter komplexer alkalischer Kali- und Phosphordünger. Die Asche enthält auch das Alkali (hauptsächlich Pottasche). Solche Pottasche wird in 2 Arten eingeteilt: Holzpottasche und Graspottasche.

Daneben wurde während der Untersuchungen festgestellt, dass die Zugabe von Reisschalenasche zum Gips keine positiven Ergebnisse zeitigt. Mit der Erhöhung des Pflanzenaschengehalts fällt die Binderfestigkeit ab.

Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass der gemahlene Ziegelbruch in Abhängigkeit von seinem Gehalt auf die Gipsmörtelfestigkeit /3/ verschieden einwirkt.

Bei der Zugabe von gemahlenem Ziegelbruch zum Gipsbinder in der Menge von 30% beträgt die Mörtelfestigkeit nach 30 Tagen 21MPa. Dieser Festigkeitswert bleibt bei weiterer Härtung relativ stabil.

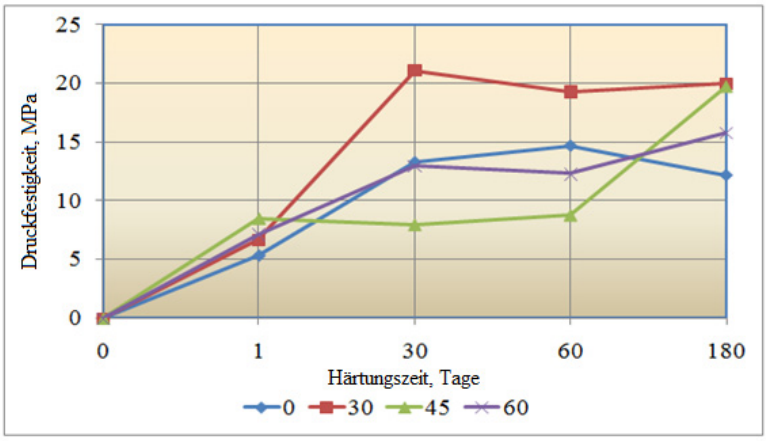


Abb.3: Einwirkung des Komponentenverhältnisses auf die Gipsmörtelfestigkeit bei der Zugabe von gemahlenem Ziegelbruch zum Mörtel

Bei der Zugabe von gemahlenem Ziegelbruch in der Menge von 60% beträgt die Mörtelfestigkeit nach 24Std 8MPa. Diese Festigkeit bleibt im Laufe von 60 Tagen unverändert. Nach 180 Tagen erhöht sich die Festigkeit dieses Märtels um das 2,5fache und beträgt 20MPa. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass die Pflanzenasche in Abhängigkeit von ihrem Gehalt auf die Mörtelfestigkeit verschieden einwirkt. Diese Einwirkung hängt in erster Linie vom Kalkgehalt ab. Im Laufe von 2 Wochen wird eine stabile Festigkeitssteigerung beobachtet.

Der Mörtel, der die Asche in der Menge von 10% enthielt, war stabil (d.h. ohne Festigkeitsabfall während der ganzen Erhärtungszeit). Nach 60 Tagen betrug die Druckfestigkeit dieses Mörtels 6,8MPa. Bei den Untersuchungen wurde es festgestellt, dass nicht nur die Kalkmenge, sondern auch der Reisschalenasche- Gehalt auf die Mörtelfestigkeit einwirken. Unserer Meinung nach ist das damit verbunden, dass die amorphe Kieselerde, die in der Reisschalenasche enthalten ist, mit dem Kalziumhydroxid $Ca(OH)_2$ unter Bildung der Kalziumhydrosilikate chemisch verbunden wird, was zur Erhöhung der Mörtelwasserbeständigkeit führt. In diesem Zusammenhang halten wir es für notwendig, die physikalisch-chemischen Untersuchungen der verlaufenden Hydratationsreaktionen durchzuführen.

Zusammenfassung

Um die Eigenschaften von gebrannten Bindemitteln zu untersuchen und die historischen Mörtelzusammensetzungen wiederherzustellen wurden die Mineralzusätze (Kalk, Naturlehm, gemahlener Ziegelbruch, Pflanzenasche, u. z. Reisschalenasche und Kameldornasche) und die organischen Zusätze (Eiweiß, Kuhmilch und Kirschgummi) verwendet. Es ist festgestellt, dass die Lehmzugabe zum Gipsbindemittel die plastischen Eigenschaften und Abbindungszeit des Bindemittels verbessert. Aber die Binderdruckfestigkeit fällt mit der Erhöhung der zugegebenen Lehmmenge ab.

Es ist festgestellt, dass falls der gemahlene Ziegelbruch zum Gipsmörtel zugegeben wird, so beträgt die optimale Zusatzmenge 30-40%. Dabei erhöht sich die Festigkeit nach 180 Tagen in Vergleich zum Kontrollmörtel um 61%. Bei der Zugabe von Pflanzenasche zum Mörtel in der Menge von 5% verändert sich die Mörtelfestigkeit nicht.

Die Untersuchungen der Einwirkung der organischen Zusätze auf die Mörtelfestigkeit zeugen davon, dass diese Zusätze auf die Festigkeit positiv einwirken. Die Milchzugabe zum Gipsmörtel in der Menge von 10% führt zur Erhöhung der Mörtelfestigkeit im Vergleich zum Kontrollmörtel um 3,6%. Bei der Zugabe von Eiweiß und Kirschgummi erhöht sich die Mörtelfestigkeit im Vergleich zum Kontrollmörtel um 25% und 9% entsprechend. Die organischen Zusätze (Milch und Eiweiß) verlangsamen den Abbindungsbeginn und das Abbindungsende. Im Vergleich zum Kontrollmörtel verlangsamt sich die Zeit des Abbindungsbeginns bei der Milchzugabe um das 6fache und die Zeit des Abbindungsendes um das 7fache. Bei der Eiweißzugabe verzögern sich der Abbindungsbeginn und das Abbindungsende um das 3fache.

LITERATURE

1. Международная хартия по консервации и реставрации памятников и достопримечательных мест. II Международный конгресс архитекторов и технических специалистов по историческим памятникам (Венеция, 1964).
2. Sh. Kamilov, A. Tulaganow, Kh. Kamilov, S. Laue, H.-B. Fischer. Gipshaltige Baumörteln der historischen Denkmäler Zentralasien. I Gipstagung. Weimar. 2010.
3. Бачинский Н. М. Об использовании местных строительных материалов в Туркмении. Вестник АН СССР. 1952. № 8.
4. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. Институт истории и естествознания и техники АН СССР. Изд-во АН СССР. Москва-Ленинград. 1963. 499 с.
5. Хакимов А.Я. Гипсовые вяжущие материалы. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 125 – 160.
6. Булатов С. Ўзбек халқ амалий безак санъати. (Ўқув-методик қолл.) /(Таҳрир ҳайати: М. Усмонов ва бошқ.; Расм. М. Турсунов ва Т. Махмудов ишлаган). Т.; Меҳнат, 1991. 384 б.: расм.
7. Bulatov S., Mukhtorov A. Ganchkorlik san'ati. Oliy oquv yurtlari uchun darslik /S.Bulatov, A. Muxtorov. –T.: Musiqa, 2006. 124 b.
8. Гражданкина Н.С. Архитектурно-строительные материалы Средней Азии. Ташкент, «Узбекистан». 1989. 208 с.
9. Бродерсон Г.Г. Справочник кустарья. Производственная техно-химическая рецептура. Составитель Г.Г. Бродерсон. 3-е издание. Москва. 1931 г.

10. www.popmech.ru/article/7171/Рисовая кладка:Старинный рецепт.
11. http://spacegrouphotels.com/2008/10/page/8/
12. Mallon, Th.: Die Verzögerungswirkung von Gipshärtungsverzögerern verschiedener chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Gipses, Zement-Kalk-Gips, 41, 1988, S. 309-311.
13. Benz, G.H.: Veränderung des Versteifen von Gips durch Zusatzmittel Stuckgewerbe, 12, 1969, S. 533-542.
14. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник**.** Под общей ред. А.В. Ферронской. -М.: Издательство АСВ, 488 с.
15. Волженский А. В., Стамбулко В. И. Ферронская А. В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М., Стройиздат, 1971.
16. Булычев Г.Г. Смешанные гипсы. Производство и применение в строительстве. Государственное изд-во литературы по строительству и архитектуре. М.:1952. 133 с.
17. Розенберг Т.И., Ратинов В.Б. Классификация добавок к гипсу по механизму их действия. ВНИИЖЕЛЕЗОБЕТОН. Сборник трудов, вып. 1. Москва. 1957. с.36-48.
18. Гражданкина Н.С. Древние строительные материалы Туркмении. Труды ЮТАКЭ. Том VIII. Издательство Академии наук Туркменской ССР. Ашхабад—1958. с. 11-217.

Master. Kamilov Sch.Kh.
schukurullo-kamilov@web.de
shukurullo.83@mail.ru

Prof. Dr.nat. St.Laue
st.laue@fh-potsdam.de
Fachhochschule Potsdam (FHP)

Dr.-habl. Tulaganov A.A.
vdma-zar@sarkor.uz

Dr.-Ing.Kamilov.Kh.Kh.
Kh.Kamilov@mail.ru

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen

Garkavi M., Mihaylova K., Jakovlev G., Garkavi S.

Properties of gypsum with natural nanomodifiers

One of the ways to provide building with effective, resource-saving, ecologically clean materials and products is increasing of the use of gypsum binders in building materials and products. Their positive feature is the diverse range that makes it possible to use them widely in both new construction and renovation and modernization of old buildings.

Material properties are determined by their structure, so it is possible to achieve significant improvement of physical-mechanical and operational characteristics of materials by the directional change. Among the relatively new modifiers of gypsum materials structure superdispersed additives with nanometer dimensions, which can substantially improve the physical and technical properties should be noted. Superdispersed modifiers with nanometer dimensions can be introduced into the compositions in the form of nanotubes, which can stimulate the crystallization of new formations due to the structural orientation on its surface. Magnesium silicate hydrates, both natural and synthetic origin are widely used as the modifications of the structure of the different composite materials /1/.

Among the natural hydrous magnesium silicates widespread chrysotile deserves special attention. It represents an anisotropic system of densely packed parallel tubular fibers of nano-sized scale. Chrysotile is characterized by two kinds of pores - cylindrical capillaries inside the fibers and capillaries between the fibers with radius of 13 ... 20 nm. A feature of the use of chrysotile as a modifier of plaster binder is its crystal-chemical similarity with calcium sulfate dehydrate which is formed by hardening of plaster binder. The purpose of this research is study of the influence of chrysotile

additive on the hardening and physical-mechanical properties of gypsum binder β-modification.

From the specified binder a paste was prepared with (water/gypsum) W/G = 0.48, where the short-fibered natural chrysotile was introduced. Determination of physical-mechanical properties of gypsum stone was performed after drying (t = 60°C) to constant weight of samples with size of 40 × 40 × 160 mm.

Electrophysical study /2/ of the process of hardening of plaster binder with the addition of chrysotile, has shown that the character of hardening of the system remains almost unchangeable (Figure 1).

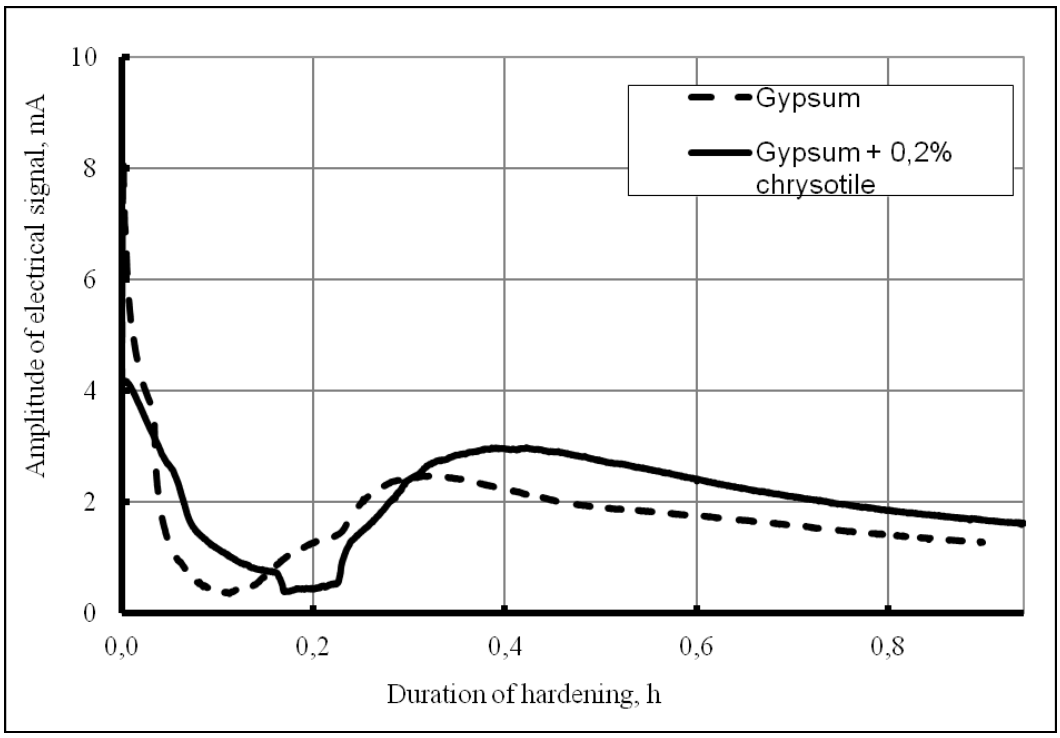


Fig. 1. Kinetics of changes of the electrical signal in the process of hardening of plaster binder with the addition of chrysotile

However, the number of free charge carriers increases in the system, due to the large number of surface active centers on the surface of chrysotile, whereon the dissociative adsorption of water molecules is performed. At this time an acceleration of structure formation of gypsum stone and increase of its strength occur (Figure 2).

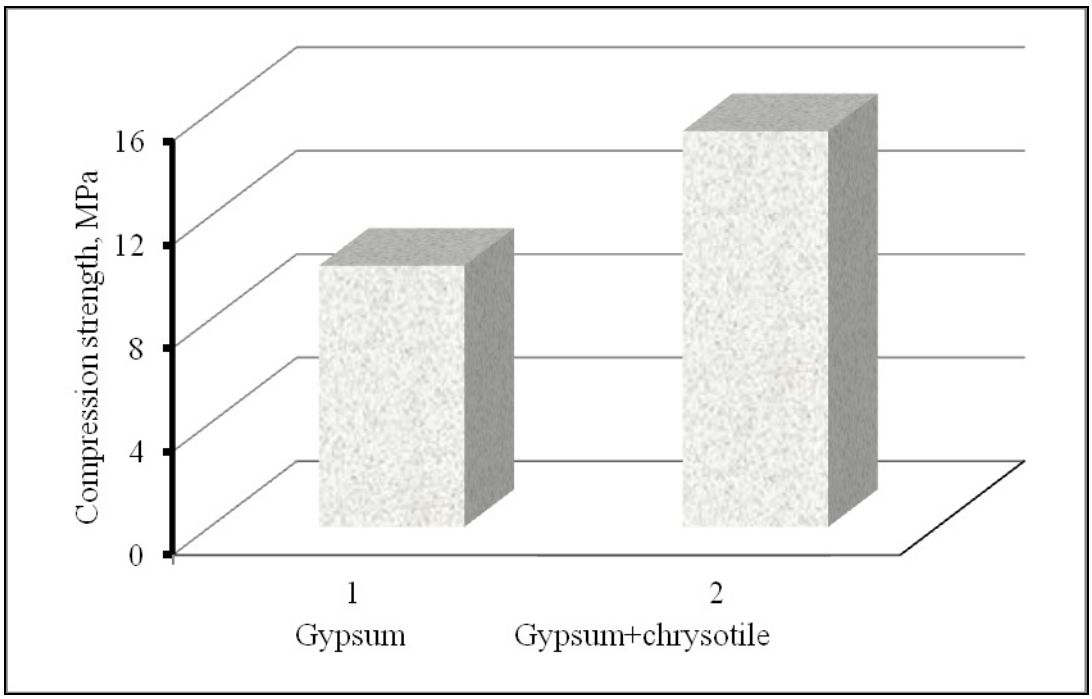


Fig. 2. Influence of chrysotile additive on the strength of gypsum stone

Increase of the strength of gypsum stone is associated with an increase of density of the crystals growth of the newly formed dihydrate on the mineral substrate of short-fibered chrysotile. Reinforcing action of chrysotile can be neglected due to the small length of the using fiber: length of 4 ... 6 mm, diameter 26.2 nm. On the one hand, increase in strength is associated, with the structurization of interfacial boundary layers formed on the contact of binding dispersion and filler. According to /3/, in the particular content of the filler a phase transition of binding dispersion from the bulk to the film

state occur and the boundary layers with oriented structure of binder are formed. The structure of artificial stone become homogeneous and dense, which is accompanied by an increase in its strength. On the other hand, the increase in strength may be associated with an increase in the number of nuclei of calcium sulfate dihydrate, which are formed on the active surface centers of chrysotile /4/. This is accompanied by an increase in the density of the growth of crystals of the newly formed calcium sulfate dihydrate on the mineral substrate of chrysotile fibers, which leads to an increase in the strength of anhydrite stone.

It should be noted that during the use of fine-dispersed hydrous magnesium silicates, which are natural nano-systems (of tubular and plate-type structure) not only structurization of the interphase boundary layers occurs, but also nanoscale change of their structure takes place.

This leads to a directional crystallization of calcium sulfate dehydrate and the formation of ordered structure of binding dispersion. A similar effect occurs by the introduction of carbon nanotubes into plaster binder /3/.

Thus, the research has shown that the introduction of hydrous magnesium silicates as a mineral filler into plaster binders promote compaction of stone structure and increase in its strength.

References

/1/ Golubeva O.Yu, Gusarov V.V. *Layered silicates with the montmorillonite structure. Production and prospects of application for polymer nanocomposites*, Glass Physics and Chemistry (2007), Vol. 33, № 3, p. 334-340.

/2/ Garkavi M.S. *Thermodynamic analysis of structural changes in binding systems*, Magnitogorsk, MSTU (2005), 243 p.

/3/ Yakovlev G.I. etc. *Porous anhydrite compositions, modified by carbon nanostructures*, Concrete technology (2007), № 6, p. 20-22.
/4/ Distler G.I. *Electrical structure of real solid surfaces and formation of boundary layers with special properties which ensure the transfer of long-range impact of solids*, Research in the field of surface forces. - M. (1967), p. 245-261.

A.R. Gaifullin, R.Z. Rakhimov, M.I. Khaliullin

Влияние дисперсности компонентов на плотность упаковки композиционного гипсового вяжущего (Dependency packing density of modified gypsum binder grains from fineness and particle size distribution of components)

Введение

В настоящее время существует значительный объем разработок в области создания композиционных гипсовых вяжущих с применением химических и минеральных добавок природного и техногенного происхождения /1, 2/. Основные физико-технические свойства композиционных гипсовых вяжущих в значительной мере зависят от показателей их гранулометрического состава. В настоящей работе приведены результаты сравнительных исследований влияния удельной поверхности и гранулометрического состава композиционного гипсоизвестковокерамзитового вяжущего (КГИКВ) /3/ на плотность упаковки.

Материалы и методы исследований

При выполнении исследований были использованы следующие материалы: строительный гипс Г-6БII по ГОСТ 125-79 производства ООО «Аракчинский гипс»; керамзитовая пыль (КП) цеха керамзитового гравия Нижнекамского ООО «Камэнергостройпром» с циклонов пылеочистки; строительная известь второго сорта ООО «Казанский завод силикатных стеновых материалов» по ГОСТ 9179.

КГИКВ получали смешиванием в лабораторном смесителе лопастного типа при 60 об/мин следующих компонентов, в % по массе: молотой керамзитовой пыли – 20, извести – 5, строительного гипса – 75. Керамзитовая пыль предварительно размалывалась на лабораторной планетарной мельнице МПЛ-1 до тонкости помола 250, 500 и 800 $м^2$/кг. Удельную поверхность определяли по методу Козеини-Кармана на приборе ПСХ-9. Гранулометрический состав вяжущего определялся методом лазерной диспергации на приборе «LA-950» фирмы Horiba Instruments Ins. Плотность упаковки зерен вяжущего определялась расчетом по методике /4/.

Результаты исследований и их обсуждение

У КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли, размолотой до удельной поверхности 250 $м^2$/кг (рис. 1), наблюдается два ярко выраженных пика: первый – с

максимальным содержанием частиц 10-25 мкм, второй – с максимальным содержанием частиц 400-450 мкм.

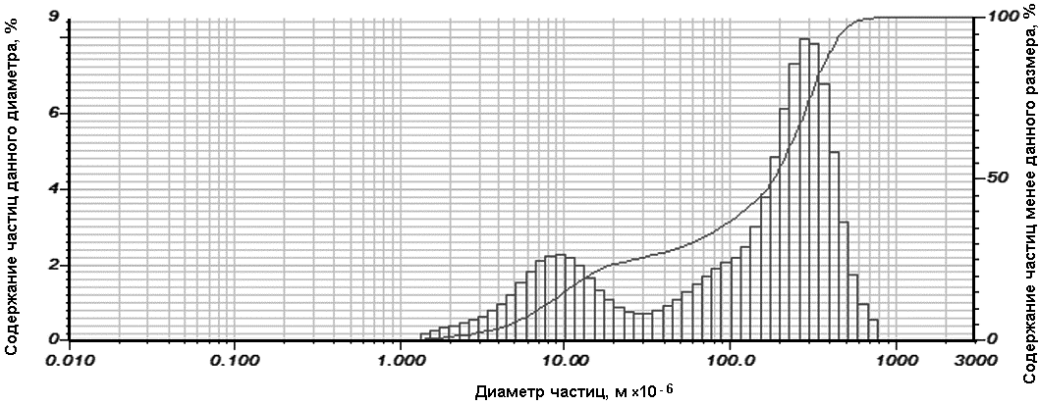


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц молотой керамзитовой пыли молотой до удельной поверхности 250 м^2/кг

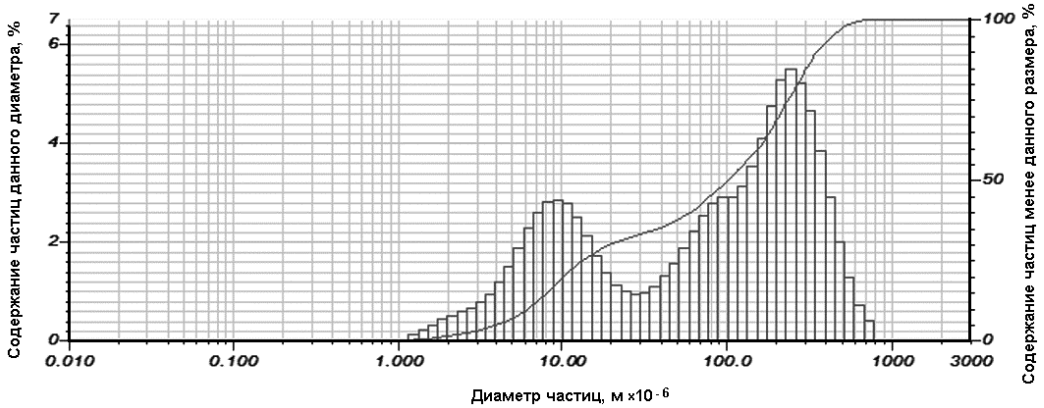


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц молотой керамзитовой пыли молотой до удельной поверхности 500 м^2/кг

При дальнейшем помоле КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли размолотой до удельной поверхности 500 м^2/кг (рис. 2) наблюдается смещение размеров частиц в область более мелких фракцияй. Средний размер частиц уменьшается с 161 мкм при удельной поверхности 250 м^2/кг до 61 мкм при удельной поверхности 500 м^2/кг. Наблюдается два ярко выраженных пика: первый – с максимальным содержанием частиц 9-18 мкм, второй – с максимальным содержанием частиц 150-350 мкм.

Увеличение тонкости помола до удельной поверхности 800 м^2/кг (рис. 3) при существующем помольном оборудовании вызывают технологические трудности и высокие требует высоких энергозатрат, что делает проведение дальнейших исследований в этом направлении нецелесообразным. Для КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли размолотой до удельной поверхности 800 м^2/кг наблюдается увеличение содержания мелких фракции в составе вяжущего в области пика 9-18 мкм.

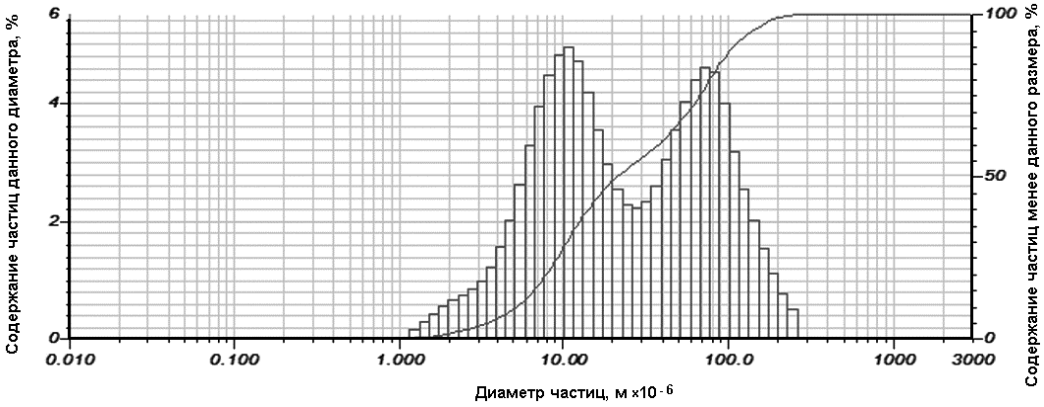


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц молотой керамзитовой пыли молотой до удельной поверхности 500 м^2/кг

В таблице 1 приведены результаты определения гранулометрического состава КГИКВ с добавками керамзитовой пыли различной тонкости помола.

Таблица 1. Гранулометрический состав КГИКВ

Удельная поверхность добавки керамзитовой пыли, м^2/кг	Средний размер частиц КГИКВ, мкм	Содержание фракций (мкм),%							
		1-3 мкм	3-5 мкм	5-10 мкм	10-30 мкм	30-50 мкм	50-100 мкм	100-150 мкм	≥150 мкм
250	163,89	1,71	4,10	10,48	16,40	3,83	8,55	9,13	45,80
500	61,19	0,60	3,49	16,38	31,82	8,58	16,99	10,43	11,71
800	47,73	3,03	60,82	17,52	30,6	9,54	16,98	8,66	6,85

Порошки вяжущих веществ имеют полидисперсионный состав, часто с нормальным распределением по размерам частиц. Их упаковка выше, чем у монодисперсного порошка, но ниже, чем у смеси с двумя монофракциями.

При допущении некоторой ошибки в оценке степени упаковки порошков со сплошным полидисперсным фракционным составом можно рассчитать по следующей методике /4/. Основанием для расчёта степени упаковки порошкообразных веществ по данной методике являются данные ситового анализа:

$$\begin{cases} \alpha = (D_i / D_{i+1}) \\ \beta = (C_i / (C_i + C_{i+1}) \end{cases} \quad (1)$$

Введём параметрическую функцию f (α, β), которая принимает значения плотности упаковки (δ) для двухфракционных порошкообразных смесей в соответствии с данными номограммы, представленной на рис. 4, в зависимости от параметров α и β, характеризующих, соответственно, соотношения диаметров (D) и концентраций (C) фракций смесей:

$$\delta_n = f(\alpha, \beta) = f(D_i / D_{i+1}, C_i / (C_i + C_{i+1}) \quad (2)$$

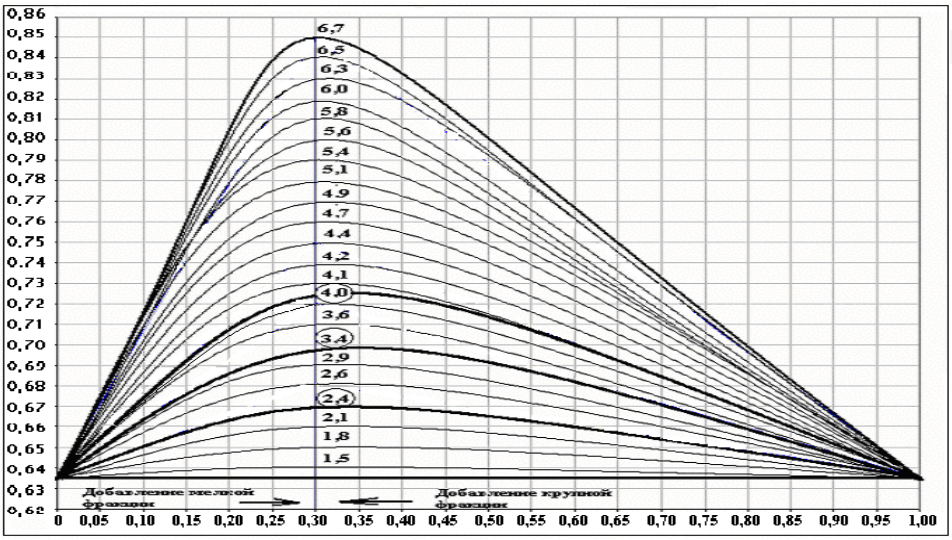


Рис 4. Зависимость плотности упаковки δ для двухфракционных порошкообразных смесей от параметров α и β

В общем виде формулу для степени упаковки полидисперсного порошка можно выразить через параметрическую функцию:

$$\delta_{n-1} = \sum_{i=1}^{n} f_i(\alpha_{12\ldots i}, \beta_{12\ldots i}) - 0{,}635 * (i - 1) \qquad (3)$$

Из графика на рис. 4 следует, что условия дополнительности возникают для фракций при следующих значениях параметров:

$$\begin{cases} \alpha_{opt} = 6{,}7 \\ \beta_{opt} = 7/3,\ (C_1 = 70\,\%, C_2 = 30\%) \\ \delta_{opt} = 0{,}85 \end{cases} \qquad (4)$$

Плотность упаковки двух и более произвольных фракций с произвольным отношением пропорций будет всегда выше, чем у каждой из них по отдельности. Чем ближе параметры смеси к указанным в уравнениях (3, 4), тем выше значения плотности упаковки.

Из графика на рис. 4 видно, что максимальное заполнение пустот для двух фракций будет описываться условием, описанным в уравнениях (3, 4). Для полидисперсных порошков коэффициент упаковки сферических частиц должен приближаться к 1, при этом пустотность будет стремиться к 0.

Пользуясь описанной выше методикой, в настоящей работе произведен расчет плотности упаковки КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли различной тонкости помола, результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчета плотности упаковок зерен КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли различной тонкости помола

Удельная поверхность керамзитовой пыли, $м^2/кг$	D_i / D_{i+1}	α	$C_i / (C_i + C_{i+1})$	β	δ фракций (i; i+1)	δ вяжущего
250	D_{0-1}/D_{1-3}	3,96	$C_{0-1}/(C_{0-1}+C_{1-3})$	0	0,635	0,787
	D_{1-3}/D_{3-5}	2,00	$C_{1-3}/(C_{1-3}+C_{3-5})$	0,295	0,653	
	D_{3-5}/D_{5-10}	1,87	$C_{3-5}/(C_{3-5}+C_{5-10})$	0,281	0,651	
	D_{5-10}/D_{10-30}	2,66	$C_{5-10}/(C_{5-10}+C_{10-30})$	0,390	0,68	
	D_{10-30}/D_{30-50}	2,00	$C_{10-30}/(C_{10-30}+C_{30-50})$	0,810	0,64	
	D_{30-50}/D_{50-100}	1,87	$C_{30-50}/(C_{30-50}+C_{50-100})$	0,310	0,653	
	$D_{50-100}/D_{100-150}$	1,66	$C_{50-100}/(C_{50-100}+C_{100-150})$	0,483	0,64	
	$D_{100-150}/D_{\geq 150}$	4,16	$C_{100-150}/(C_{100-150}+C_{\geq 150})$	0,166	0,68	
500	D_{0-1}/D_{1-3}	3,96	$C_{0-1}/(C_{0-1}+C_{1-3})$	0	0,635	0,797
	D_{1-3}/D_{3-5}	2,00	$C_{1-3}/(C_{1-3}+C_{3-5})$	0,145	0,653	
	D_{3-5}/D_{5-10}	1,87	$C_{3-5}/(C_{3-5}+C_{5-10})$	0,176	0,652	
	D_{5-10}/D_{10-30}	2,66	$C_{5-10}/(C_{5-10}+C_{10-30})$	0,340	0,688	
	D_{10-30}/D_{30-50}	2,00	$C_{10-30}/(C_{10-30}+C_{30-50})$	0,787	0,648	
	D_{30-50}/D_{50-100}	1,87	$C_{30-50}/(C_{30-50}+C_{50-100})$	0,335	0,66	
	$D_{50-100}/D_{100-150}$	1,66	$C_{50-100}/(C_{50-100}+C_{100-150})$	0,619	0,645	
	$D_{100-150}/D_{\geq 150}$	2,17	$C_{100-150}/(C_{100-150}+C_{\geq 150})$	0,471	0,661	
800	D_{0-1}/D_{1-3}	3,96	$C_{0-1}/(C_{0-1}+C_{1-3})$	0	0,635	0,768
	D_{1-3}/D_{3-5}	2,00	$C_{1-3}/(C_{1-3}+C_{3-5})$	0,307	0,658	
	D_{3-5}/D_{5-10}	1,87	$C_{3-5}/(C_{3-5}+C_{5-10})$	0,280	0,652	
	D_{5-10}/D_{10-30}	2,66	$C_{5-10}/(C_{5-10}+C_{10-30})$	0,363	0,683	
	D_{10-30}/D_{30-50}	2,00	$C_{10-30}/(C_{10-30}+C_{30-50})$	0,762	0,645	
	D_{30-50}/D_{50-100}	1,87	$C_{30-50}/(C_{30-50}+C_{50-100})$	0,359	0,652	
	$D_{50-100}/D_{100-150}$	1,66	$C_{50-100}/(C_{50-100}+C_{100-150})$	0,662	0,641	
	$D_{100-150}/D_{\geq 150}$	1,80	$C_{100-150}/(C_{100-150}+C_{\geq 150})$	0,558	0,647	

Приведенные в таблице 2 данные определения плотности упаковки КГИКВ, согласующиеся с вышеприведенными результатами исследований гранулометрического состава вяжущего методом лазерной диспергации, показывают, что наибольшая плотность упаковки вяжущего достигается при введении добавки керамзитовой пыли с дисперсностью 500 $м^2/кг$.

Согласно проведенным авторами исследованиям /3/, КГИКВ с добавкой керамзитовой пыли, размолотой до удельной поверхности 500 $м^2/кг$, обладает наибольшими прочностными показателями, по сравнению с составами вяжущих,

с введением керамзитовой пыли, размолотой до удельных поверхностей 250 и 800 $м^2$/кг

Заключение

Гранулометрический состав композиционного гипсоизвестковокерамзитового вяжущего при введении керамзитовой пыли с тонкостью помола 500 $м^2$/кг обеспечивает более высокую степень упаковки его частиц и прочностные показатели, по сравнению с введением керамзитовой пыли с тонкостью помола 250 $м^2$/кг и 800 $м^2$/кг.

Список литературы

/1/ Ферронская, А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник / А. В. Ферронская. – М.: АСВ, – 2008. – 488с.

/2/ Рахимов, Р.З. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов / Р.З. Рахимов, М.И. Халиуллин //Строительные материалы. – 2010. – №12. – С.44–46.

/3/ Khaliullin, M.I. Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive / M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gayfullin // Weimarer gipstagung, F. A. Finger - institut für baustoffkunde. Weimar – 2011. – C. 445 – 450.

/4/ Локтев, И.И. Модель упаковки полидисперсных материалов: Метод. указание / И.И. Локтев. – Новосибирск: Новосибирский завод химконцентратов. – 13с./1/ Additives to the concretes: Habdbook/ V.S.Ramachadran., R.F.Feldman, M.Collepardi and others; editied by V.S.Ramachadran.. M.: Stroyizdat, 1988. 575 pp.

Author:

Dr. Gaifullin Albert
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: gaifi@list.ru

Dr. Rakhimov Ravil
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: rahimov@kgasu.ru

Dr. Khaliullin Marat
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: snxm2@bk.ru

I.Domanskaya, K.Saitova, T.Nogina

Rheological additives efficiency evaluation in multicomponent gypsum systems composition

As of today, dry gypsum mixtures (DGM) can be regarded as having the most complex composition among other gypsum materials. In addition to gypsum binder, they contain various functional modifying additions, which regulate certain technological properties of ready-to-use plastering, puttying, flooring, and other construction mixtures. When selecting DGM composition, it is important to choose the type and amount of additives correctly, because some of them do not agree one with another, may reduce effectiveness of other modifiers, or affect the performances of hardened composition negatively / 1,2 /.

This research work is dedicated to of the influence of complex modifying additions on gypsum paste rheology. Rheological properties are the most important properties for any construction mixture regardless of its purpose, because they determine workability of this mixture. In this work, four types of modifiers were used in DGM composition:

- water-retaining additives based on cellulose ethers with various viscosity (Rutocel and Kamcel);
- starch ether based thickening additives (Opagel, Starpol, KMK);
- mineral fine powders having thickening properties (hydrated lime, bentonit, kaolin);
- retarding additives for gypsum (citric acid, sodium tripolyphosphate, Retardan).

Investigations were carried out using gypsum paste of cast (fluid) consistency as a test sample, with the consistency being determined by measuring the spreading out diameter using a Vicat ring; and gypsum of plastic (thicker) consistency was also used, with the measurements being made following a procedure for testing adhesives / 3 /.

At the first stage, two systems were investigated: the “gypsum – water retaining additive” and the “gypsum – thickening additive”. It has been shown that cellulose ether-based additives, which are used in dry mixtures as water-retaining components, have a thickening effect, with its value depending on following factors:

The amount of water: a decrease in the water-gypsum proportion results in an increase in the cellulose ether concentration, which results in a greater thickness of the paste;

The viscosity of cellulose ether: The more viscous samples reduce the mobility of gypsum paste of fluid consistence. For gypsum paste of plastic consistence, no such effect was observed; and

The type of gypsum retarder.

Among starch ether-based rheological modifiers, Opagel additive showed the maximal viscosity-building property. Depending on its amount, gypsum paste mobility can be reduced by 53-70 %. Practically, the same effect (53-62%) can be achieved by the adding 2-6% of dry powder of hydrated lime to the gypsum binder composition.

To examine the combined effect of several types of modifiers on the rheology of gypsum paste, a mathematical method for planning experiments, referred to as «Latin square», has been used/ 3-5 /. It allows all necessary factors to be varied simultaneously at the several levels. In this case, we used four independent factors, i.e., the four types of investigated modifiers, which were varied at four levels. Mobility of plastic-consistency

gypsum paste and hardened stone strength were chosen as the efficiency criteria. Planning the experiments and analyzing the results were performed using the computer program Statistica 6.0 of statistical analysis.
It was found that the maximum thickening of the gypsum paste can be achieved by using the following complex of modifiers: water-retaining additives Kamcel, setting retarders sodium tripolyphosphate or Retardan, thickening additives Opagel, and hydrated lime or bentonit. We obtained similar results in the study of simple systems "gypsum-additive", which confirms the correctness of the regularities established.
The analysis of the effect caused by the modifiers on gypsum strength makes it possible to correct the list of recommended additives. To obtain stronger structures, cellulose ethers with maximum viscosity should be used; Retardan or citric acid are recommended as retarders, with Opagel (KMK is allowed) and lime being an option.
Therefore, it was shown that the use of method of mathematical planning of experiment named “Latin square” allows to make it easier a selection of optimal modifiers combination.

Literature

/1/. Chemical components combined effect on the rheology of gypsum based mortars. Vasilik P.G., Davydov D.A. [Internet resource]. Access mode: http://www.chem.eurohim.ru/catalog/DryMortarAdditives/articles/art51.html

/2/. Hyperplasticizers application features in dry building mixtures. Pustovgar A.P., Buryanov A.F., Wasilik P.G. Building Materials, № 12, 2010, pp.62-65.

/3/. Protodiakonov M.M., Teder R.I. Experiment efficient planning methods. M., 1970

/4/. Adler Y.P., Makarova E.V., Granovsky Y.V. Experiment planning in the search for optimal conditions. Moscow: Nauka, 1975. 279 p.

/5/. Hinkelmann K., Kempthorne O. Design and analysis of experiments, Vol. 2: Advanced experimental design. John Wiley & Sons, New York. 2005

/6/. Markova E.V. Instruction on the application of Latin squares when planning experiments with qualitative factors. - Chelyabinsk. South Urals books Publishing House, 1971. - 153 p.

/7/. Dyatlova V.P. Adhesives for polymer finishing materials in construction / V.P Dyatlova. M. Stroyizdat, 1968. 178 p.

И.К. Доманская, К.С. Саитова, Т.А. Ногина

Оценка эффективности реологических добавок в составе многокомпонентных гипсовых систем

К наиболее сложным по составу гипсовым материалам на сегодняшний день можно отнести сухие строительные смеси. Современные сухие гипсовые смеси (СГС) – это многокомпонентные самотвердеющие системы, главной особенностью которых является комплексный характер вяжущей части. Кроме гипсового вяжущего они содержат добавки-модификаторы разного назначения (пластификаторы, регуляторы схватывания и твердения, водоудерживающие, загущающие, воздухововлекающие, регулирующие сохраняемость подвижности и другие), в том числе, полимерные редиспергируемые порошки, являющиеся самостоятельными связующими, а также минеральные тонкодисперсные наполнители. Добавочные компоненты изменяют скорость и последовательность процессов гидратации гипсового вяжущего, степень кристаллизации гидратных фаз, влияя на процессы структурообразования твердеющей системы в целом. Регулируя определенные технологические свойства строительных смесей, некоторые добавки могут отрицательно влиять на эксплуатационные свойства затвердевшего материала или снижать эффективность действия других модификаторов. Поэтому целесообразность применения и расход той или иной функциональной добавки зависят не только от ее назначения, рекомендуемого изготовителем, но и от состава и физико-химических особенностей твердеющей композиции /1, 2/. Установлено, что в гипсовых системах поликарбоксилатные гиперпластификаторы проявляют максимальную эффективность в том случае, если выполняется оптимальное соотношение между стерическим эффектом и дзетта-потенциалом /1/. Нарушение этого принципа может проявляться в виде снижения пластифицирующей способности добавки, вплоть до ее полного отсутствия, а в отдельных случаях и до аномального повышения вязкости состава. По мнению авторов /1/, правильный выбор замедлителей схватывания, применяемых совместно с гиперпластификаторами, может существенно, до 20%, повысить прочность затвердевших строительных растворов и регулировать в широких пределах жизнеспособность и реологические характеристики растворных смесей.

Как показывает опыт, не только пластифицирующе-водоредуцирующие добавки существенно изменяют реологию готовых к применению гипсовых смесей; практически, все составляющие СГС, так или иначе, влияют на их консистенцию при неизменном расходе воды. Изучение механизмов этого влияния не всегда представляется возможным; поэтому при разработке новой продукции или оптимизации существующих составов производителям сухих строительных смесей приходится перебирать большое количество возможных комбинаций компонентов для достижения заданных технологических свойств СГС при максимально возможной экономической эффективности. Существенную помощь при подборе составов строительных материалов оказывает математическое планирование эксперимента. Особый интерес, на наш взгляд, при разработке

многокомпонентных систем представляет метод дисперсионного анализа по матрице латинских квадратов [3-5]. Он позволяет на качественном уровне оценить сочетаемость отдельных компонентов и выбрать наиболее перспективные их комбинации для дальнейшей разработки СГС конкретного назначения. Цель данной работы – изучить влияние комплекса модифицирующих добавок на реологию гипсового теста и выбрать наиболее эффективные для снижения его текучести (подвижности).

Характеристика исходных материалов и методы исследования

Сравнивали влияние некоторых водоудерживающих (табл. 1) и загущающих (табл. 2, 3) добавок на подвижность гипсового теста в присутствии замедлителей схватывания (табл. 4).

Таблица 1 – Характеристика водоудерживающих добавок на основе эфиров целлюлозы

Торговая марка	Обозначение добавки	Вязкость 2 % водного раствора		pH раствора
		по данным производителя, мПа·с	по вискозиметру ВЗ-246(4), с	
Rutocel	Rutocel 25000	22000-30000	50	8,0
	Rutocel 50000	45000-55000	68	7,8
	Rutocel 70000	65000-74000	80	7,5
Камцел	К-300	10000-15000	44	9,8
	К-400	15000-20000	46	7,4
	К-500	20000-30000	49	7,4

Таблица 2 – Характеристика загущающих добавок на основе эфиров крахмала

Добавка	Насыпная плотность, кг/куб.м	pH	Рекомендуемая дозировка, %
Opagel	600	9	0,05-0,20
КМК-16	650	8-11	0,05-0,40
Starpol	625-750	10	0,05-0,40

Загущающую способность добавок оценивали по изменению подвижности гипсового теста текучей (литой) консистенции (В/Г = 0,7), определяемой по ГОСТ 31376-2008, а также пластичной консистенции (В/Г = 0,4) по методике, используемой для испытания клеев /6/.

Таблица 3 – Характеристика минеральных добавок, обладающих загущающими свойствами

Добавка	Насыпная плотность, кг/куб.м	Удельная поверхность, кв.м/кг	pH водной вытяжки
Бентонит	700	510	9,9
Каолин	520	570	9,5
Известь гидратная	430	650	12,8

Таблица 4 – Сравнительная характеристика действия замедлителей схватывания (на примере теста пластичной консистенции)

Вид добавки	Расход добавки, %	Расход воды, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
-	-	40	3	6
Лимонная кислота	0,05	40	40	90
	0,10	40	49	88
Триполи-фосфат натрия	0,05	40	35	50
	0,10	40	60	110
Retardan P	0,05	40	53	79
	0,10	40	63	97

На первом этапе работы исследовали простое модифицирование гипсового вяжущего на примере двойной системы «гипс-водоудерживающая добавка», «гипс-загущающая добавка» (рис.1-4), а также влияние замедлителей схватывания на подвижность модифицированного гипсового теста (рис.5).

Поиск оптимального сочетания добавок-модификаторов осуществляли по методу латинского квадрата четвертого порядка для 4 факторов с помощью пакета прикладных компьютерных программ статистического анализа Statistica 6.0 (табл.5). Независимые факторы представляли собой группы описанных выше добавок. Вид и расход используемых добавок (уровни факторов) представлены в таблице 6. В качестве критериев эффективности выбраны подвижность гипсового теста пластичной консистенции и прочность затвердевшего камня.

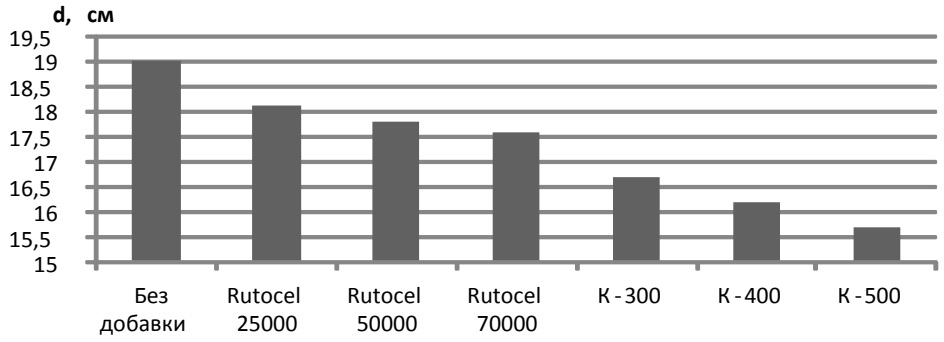


Рисунок 1. Влияние водоудерживающих добавок (0,15% от массы гипса) на подвижность гипсового теста литой консистенции

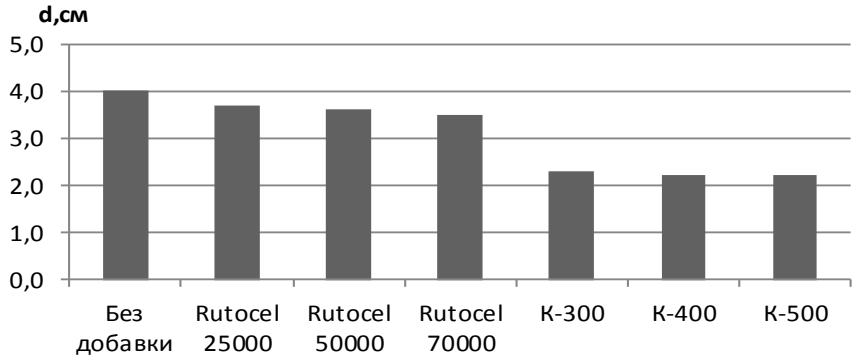


Рисунок 2. Влияние водоудерживающих добавок (0,15% от массы гипса) на подвижность гипсового теста пластичной консистенции

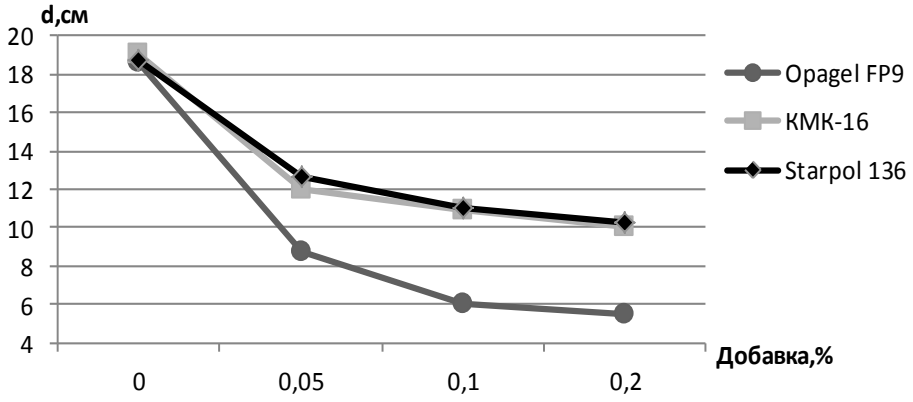


Рисунок 3. Зависимость подвижности гипсового теста от расхода органических загущающих добавок

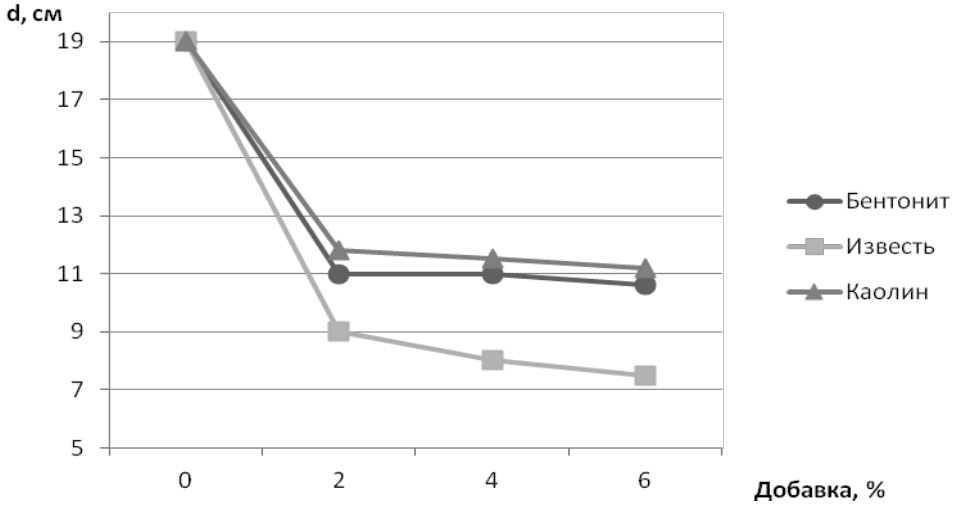


Рисунок 4. Зависимость подвижности гипсового теста от расхода минеральных загущающих добавок

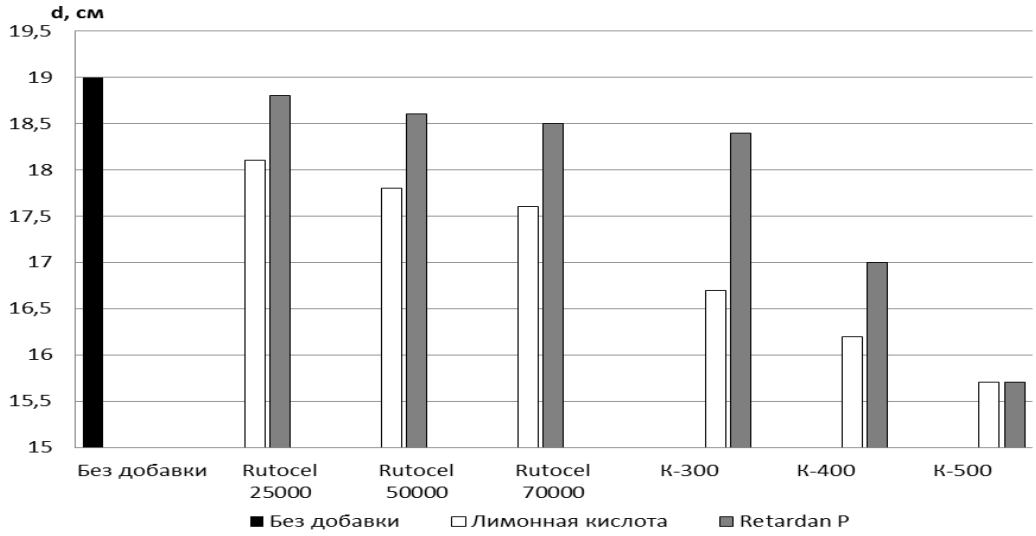


Рисунок 5. Влияние замедлителей схватывания (0,05% от массы гипса) на подвижность гипсового теста, модифицированного водоудерживающими добавками

Таблица 5 – Исследуемые независимые факторы

Наименование факторов	Кодированные значения факторов
Вид и расход водоудерживающей добавки	X1
Вид и расход замедлителя схватывания	X2
Вид загущающей добавки	X3
Вид минеральной тонкодисперсной добавки	X4

Таблица 6 – Характеристика уровней исследуемых факторов

Фактор	Уровни фактора	Описание уровней
X1	1	Камцел-300 в количестве 0,15 % от массы гипса
	2	Камцел-500 в количестве 0,15 % от массы гипса
	3	Rutocel 25000 в количестве 0,15 % от массы гипса
	4	Rutocel 70000 в количестве 0,15 % от массы гипса
X2	1	Лимонная кислота в количестве 0,05 % от массы гипса
	2	Лимонная кислота в количестве 0,1 % от массы гипса
	3	ТПФ в количестве 0,1 % от массы гипса
	4	Retardan в количестве 0,05 % от массы гипса.
X3	1	Opagel в количестве 0,05 % от массы гипса
	2	StarPol в количестве 0,1 % от массы гипса
	3	Opagel в количестве 0,1% от массы гипса
	4	КМК-16 в количестве 0,1 % от массы гипса
X4	1	Бентонит в количестве 3 % от массы гипса
	2	Известь гидратная в количестве 3 % от массы гипса
	3	Каолин в количестве 3 % от массы гипса
	4	Без минеральной добавки

Условия проведения экспериментов по методу латинских квадратов и их результаты представлены в таблице 7. Обработка полученных результатов выполнена с помощью компьютерной программы Statistica 6.0.

Таблица 7 - Условия проведения и результаты экспериментов

№ сос-тава	X_1	X_2	X_3	X_4	Подвижность теста, см	Прочность, МПа
1	3	4	1	3	5,75	14,3
2	4	1	2	3	5,25	9,7
3	4	2	1	4	6,60	11,2
4	2	2	4	3	4,50	12,8
5	1	4	4	4	3,50	14,0
6	4	4	3	2	2,90	15,5
7	3	2	3	1	3,00	7,0
8	2	4	2	1	2,60	6,8
9	3	3	2	4	5,40	0,8
10	2	1	3	4	2,60	10,7
11	3	1	4	2	5,00	13,7
12	1	3	3	3	2,30	1,3
13	4	3	4	1	3,50	6,8
14	1	1	1	1	3,25	8,8
15	2	3	1	2	2,50	15,3
16	1	2	2	2	3,20	15,0

Графики главных эффектов влияния исследованных факторов на подвижность сложномодифицированного гипсового теста и прочность затвердевшего вяжущего представлены на рисунках 6 и 7.

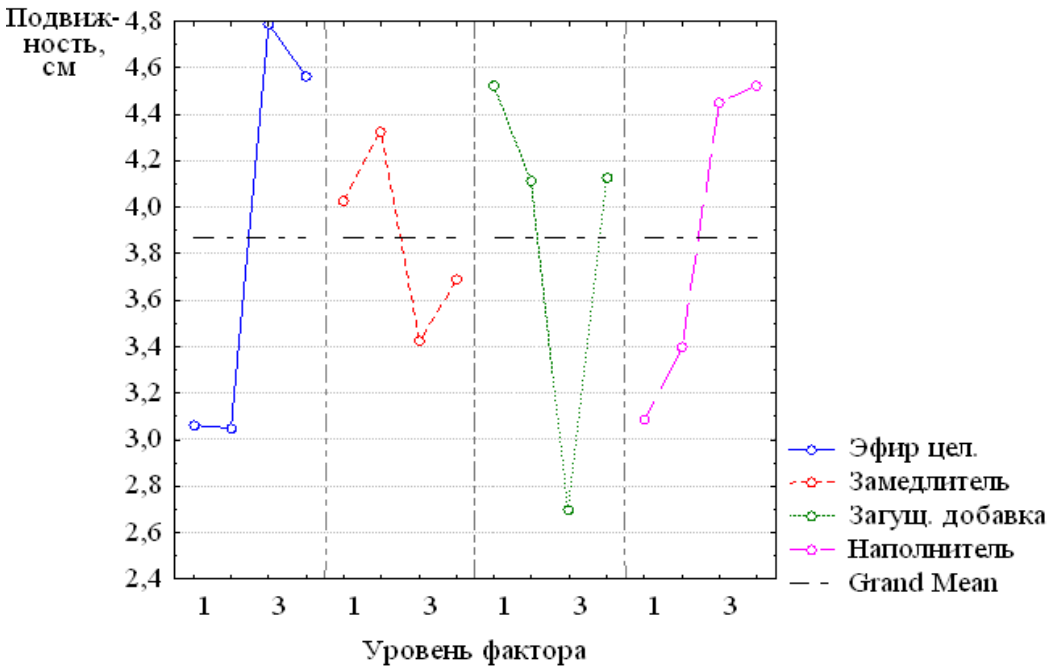


Рисунок 6. Главные эффекты исследованных факторов для подвижности гипсового теста пластичной консистенции (В/Г=0,4)

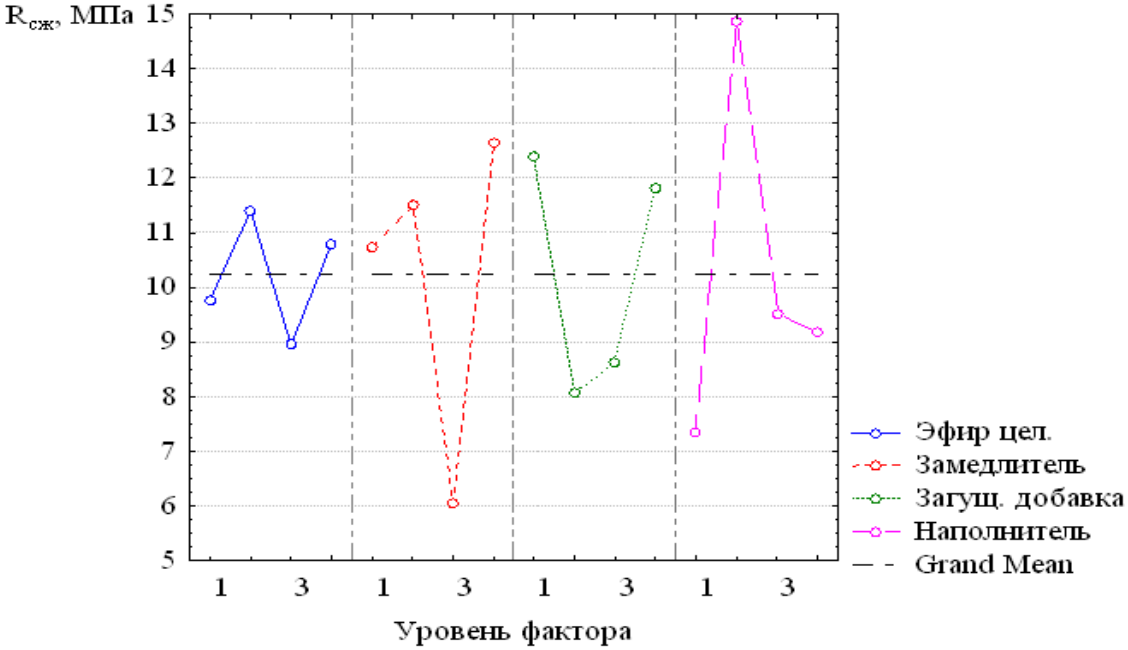


Рисунок 7. Главные эффекты исследованных факторов для предела прочности при сжатии гипсовых образцов в возрасте 7 суток.

Обсуждение результатов

Установлено, что водоудерживающие добавки на основе эфиров целлюлозы обладают дополнительным эффектом загущения гипсового теста, который существенно зависит от расхода воды. В случае литой консистенции (В/Г=0,7) в присутствии добавок Rutocel различной вязкости величина расплыва теста снизилась на 5-8% по сравнению с контрольным составом, тогда как для пластичной консистенции (В/Г=0,4) – на 11-13%; для добавок Камцел снижение подвижности составило 12-18% и 44-45%, соответственно (рис. 1, 2). Увеличение загущающей способности при повышении вязкости эфиров целлюлозы наблюдали только в случае гипсового теста литой консистенции; при пониженном расходе воды эффект загущения, практически, не зависит от их вязкости (рис.2).
Среди специальных реологических модификаторов на основе эфиров крахмала максимальную загущающую способность на примере простой системы «гипс-модификатор» показала добавка Opagel. В зависимости от ее расхода подвижность гипсового теста литой консистенции можно снизить на 53-70%. (рис.3). Практически, такого же эффекта (53-62%) можно добиться при введении в состав гипсового вяжущего от 2 до 6% сухого порошка гидратной извести (рис.4). Степень загущения (снижения подвижности) гипсового теста зависит, также, от вида используемого замедлителя схватывания, что показано на примере гипсового теста, модифицированного водоудерживающими добавками (рис.5).
Поиск оптимальных сочетаний добавок, позволяющих снизить подвижность теста при сохранении максимально возможной прочности затвердевшего камня, выполненный с помощью компьютерной программы Statistika по методу латинских квадратов, показал следующее. С точки зрения максимального загущения гипсового теста в качестве наиболее перспективных можно рассматривать следующий комплекс модификаторов: водоудерживающие добавки Камцел, замедлители триполифосфат натрия и Retardan, загустители Opagel, гидратная известь и бентонит (рис.6). Аналогичные результаты нами были получены при изучении простых систем «гипс-добавка», что подтверждает справедливость установленных закономерностей.
Анализ влияния использованных модификаторов на прочность гипсового камня позволяет скорректировать перечень рекомендуемых добавок. Для получения более прочных составов следует использовать эфиры целлюлозы с максимальной вязкостью; в качестве замедлителей – Retardan или лимонную кислоту, а также Opagel (допускается КМК-16) и известь (рис. 7).

Резюме

Показано, что добавки на основе эфиров целлюлозы, используемые в составе сухих смесей в качестве водоудерживающих, обладают загущающим эффектом, величина которого зависит от содержания воды в гипсовой смеси и вида замедлителя схватывания. Значительного, до 40-70%, снижения подвижности гипсового теста можно добиться с помощью органических добавок на основе эфиров крахмала, а также минеральных тонкодисперсных порошков (гидратная известь, бентонит, каолинит). Представлены результаты поиска с помощью компьютерной программы «Statistika» по методу латинских квадратов

оптимального сочетания водоудерживающих, загущающих, замедляющих схватывание добавок, обеспечивающих не только регулирование реологических свойств гипсовой смеси, но и максимальную прочность затвердевшего вяжущего.

Литература

/1/. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Василик П.Г. Ж. Строительные материалы, № 12, 2010, с.62-65.

/2/. Совместное влияние химических компонентов на реологию растворов на гипсовой основе Василик П.Г., Давыдов Д.А. [Электр. ресурс]. Режим доступа: http://www.chem.eurohim.ru/catalog/DryMortarAdditives/articles/art51.html

/3/. Адлер Ю.П., Макарова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1975. 279 с.

/4/. Hinkelmann K., Kempthorne O. Design and analysis of experiments, Vol. 2: Advanced experimental design. John Wiley & Sons, New York. 2005.

/5/. Маркова Е.В. Руководство по применению латинских квадратов при планировании эксперимента с качественными факторами. – Челябинск. Южно-Урал. кн. изд-во, 1971. – 153 с.

/6/. Дятлова В.П. Клеи для полимерных отделочных материалов в строительстве. М.: Стройиздат, 1968. 178 с.

Авторы:
Доманская И.К., к.т.н.
Саитова К.А., аспирант
Ногина Т.А., магистрант
Уральский федеральный университет
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
620002 Екатеринбург

Samigov N.A. (TASI), Atakuziyev T.A. (TXTI), Akhundjanova S.R. (TASI)

Synthesis of cements on a basis of citrogypsum on low-temperature of technology

In development of research works provided Uzbekistan (1-7) for synthesis suphatecontained of herd-burnt bricks with sulphosilicate by the module (n_s) within the limits of 1,0-3,0 and KH=0,667 as a plaster component applied citrogypsum (production waste of a citric acid), carbonate - Akhangaran limestone and clay – of prosinove kaolin (tab. 1 and 2).

In charge with n_s=1,0 all $CaSO_4$ is spent for education of sulphate of minerals $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, and with n_s from 1,4 up to 3,0 settlement quantities(amounts) superfluous of sulphatecalcium in products of roasting should make (in %): 7,56; 13,97; 16,73; 23,20; 28,60. Prepared of charge burnt at temperatures 1473, 1523 and 1573^0K. With increase of surplus of anhydrite $CaSO_4$ and temperature roasting hard burnt brick it turned out much clinkered. The color of hard-burn bricks green, and at crushing - is bright - green, in structure hard burnt brick free CaO is absent.

The results of the chemical analyses have shown, that in products of roasting the small decomposition $CaSO_4$ up to 5,1 % (tab. 3) is observed.

Roentgenphesed the analysis shows, that at optimum temperatures and ns, the products of roasting alongside with, and contained a plenty free of sulphatecalcium.

For an estimation of a course of process mineral forming we compared height of diffractional of maxima of the following minerals:

$C_4 \cdot A_3\overline{S}$ - 0,375 nm, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ - 0,284 nm, $C\overline{S}$ - 0,350 nm and C_2S - 0, 278 nm. In in hard burnt bricks with n_s=1,0, burnt at 1473^oK, height of diffractional of a maximum $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, C_2S and $C\overline{S}$ also made accordingly 226, 107, 73 and 21 nm. With increase n_s up to n_s=1,4 of a line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C\overline{S}$ also grow up to 157 and 60 nm, and the lines $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and C_2S are reduced accordingly up to 211 and 49 mm. The increase thus of quantity (amount) $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ is explained by interaction $CaSO_4$ with, that results in reduction of the contents last.

The further increase n_s up to 1,8 testifies that the line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ remains practically constant (212 mm), and C_2S up to 41 mm decrease. Thus it is necessary to

note increase of a line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C\overline{S}$ accordingly from 157 up to 204 and from 60 up to 122 mm.

The table 1

Chemical structure of raw materials, in %

Components	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	P_2O_5	R_2O	TiO_2	H, rest	F	l.a.b.	the sum
Citrogypsum	-	0,81	-	54,72	43,29	0,48	0,22		-	0,96	0,03	-	100,51
Of prosinove kaolin	44,32	36,35	0,63	0,28	0,94	0,72	-	2,95	0,47	-	-	13,30	99,91
Akhangaran limestone	2,78	0,45	0,31	-	53,70	1,20	0,10	0,06	-	-	-	41,80	100,40

The table 2

Chemical structure of raw impurity depending on ns, in %

n_s	1,0	1,4	1,8	2,0	2,5	3,0
SiO_2	13,25	12,49	11,82	11,51	10,79	10,17
Al_2O_3	8,98	8,53	8,14	7,96	7,54	7,17
Fe_2O_3	0,42	0,40	0,38	0,36	0,35	0,32
TiO_2	0,11	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08
CaO	37,96	38,19	38,39	38,48	38,69	38,88
MgO	0,98	0,84	0,91	0,90	0,86	0,85
SO_3	11,11	13,83	16,25	17,37	19,91	22,17
P_2O_5	0,04	0,05	0,07	0,07	0,08	0,09
R_2O	0,77	0,73	0,69	0,67	0,63	0,59
H, rest	0,19	0,24	0,28	030	0,35	0,38
F	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
п.п.п	26,18	24,29	22,97	22,28	20,70	19,29
the sum	100	100	100	100	100	100

The table 3

The contents SO_3 in products of roasting, in %

n_s	Temperature of roasting, K	Contents SO_3	
		Settlement	actual
1,0	1473; 1523; 1573	15,05	11,62; 11,50; 11,50
1,4	1473; 1523; 1573	18,31	14,52; 13,83; 13,71
1,6	1473; 1523; 1573	21,05	17,18; 16,49; 14,83
2,0	1473; 1523; 1573	22,35	18,44; 17,54; 17,05
2,5	1473; 1523; 1573	24,83	21,03; 20,28; 19,24
3,0	1473; 1523; 1573	27,47	23,35; 23,27; 21,60

At n_s=2,0 there is a most complete education of minerals $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, as a line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ reaches(achieves) maximum (221 and 205 mm accordingly). The lines of intensity $C\overline{S}$ and C_2S also decrease accordingly from 122 up to 67 mm and from 41 up to 23 mm. It is explained to that at the presence of a plenty superfluous of sulphatecalcium of reaction are displaced in the party of education of sulphate of minerals.

The increase n_s up to 2,5 results in growth of a line of intensity $C\overline{S}$ up to 166 mm, at which share of minerals naturally decreases $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and C_2S, height of which lines makes accordingly 202, 198 and 8 mm.

The further increase n_s up to 3,0 has shown some other character of education of sulphate of minerals. More favorable conditions for course of reaction of education are created $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, to what the increase of its (her) intensity up to 219 mm and reduction of intensity of a line up to 174 mm testifies.

With increase of temperature of roasting up to 1523 To the line of intensity at n_s=1,4 and 1,8 has increased 128 up to 139 mm at simultaneous reduction of a line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ from 34 up to 23 mm, that is explained by partial decomposition $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ on $CaSO_4$ and C_2S. The contents $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ decreases unsignificantly (from 213 up to 202 mm). Besides here there is decomposition itself $C\overline{S}$, that proves to be true by the data of the chemical analyses (tab. 3). The further increase n_s shows, that the line of intensity

C_2S constantly decreases from 129 up to 123 mm. The increase n_s up to 2,0 results in growth of a line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ at simultaneous increase of a line of intensity $C\overline{S}$ (196 mm). It is necessary to note, that is formed $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ in a plenty in SAB cements. At n_s=2,5 of a line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and $C\overline{S}$ also decrease accordingly from 214 up to 183 mm and from 196 up to 160 mm. Thus the line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ remains constant, and C_2S decreases from 133 up to 96 mm.

The increase n_s up to 3,0, that is at the maximal contents of citrogypsum occurs education of the greatest quantity (amount) $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and C_2S lines of intensity, which are equal 216 and 206 mm accordingly. The line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ grows from 183 up to 200 mm, and C_2S decreases from 96 up to 9 mm. It is explained to that the basic part $C\overline{S}$ forms minerals $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C_4 \cdot A_3\overline{S}$. The basic part $C\overline{S}$ remains in a untied kind, that is the quantity (amount) formed C_2S minimally and mineralogical structure of cement comes nearer to given.

In the further process of change of lines of intensity of minerals in burnt products was studied at temperature 1573°K. At n_s=1,0 of a line of intensity of minerals $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, $C\overline{S}$, C_2S and $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ made accordingly 17, 84, 150 and 195 mm. The increase n_s up to 1,4 has shown, that the lines of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and $C\overline{S}$ have increased accordingly up to 205 and 105 mm. The line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ practically has not changed, and belit up to 122 mm have decreased. The further increase n_s up to 1,8 testifies that the line of intensity decreases up to 195 mm, and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ up to 24 mm are increased. A line of intensity $C\overline{S}$ up to 126 mm also is partially increased, and the line C_2S decreases up to 114 mm.

The increase of quantity(amount) of gypsumcontained of a component (n_s=2,0) shows on the maximal education of sulphate of minerals, that is increase of a line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ up to 217 mm, $C\overline{S}$ up to 188 mm and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ up to 88 mm and accordingly reduction of a line of intensity up C_2S to 72 mm. The reduction of quantity (amount) is explained C_2S to that practically all sulphatecalcium goes on education of sulphate of minerals and remains in an untied kind.

Lines of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ also makes 183, 168 and 36 mm accordingly at n_s=2,2, that is the quantity(amount) of these minerals decreases. The line of intensity C_2S is increased from 72 up to 104 mm. The reduction of lines of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C\overline{S}$ also is explained by decomposition $C\overline{S}$. Besides is

$C_5 \cdot S_2\overline{S}$ decomposed on C_2S and $C\overline{S}$ in communication (connection), to what there is an additional increase of quantity(amount) C_2S. At change n_s from 2,2 up to 2,5 lines of intensity at all minerals grow, as at increase of the contents of a plaster component in plenties are formed $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and $C\overline{S}$ untied.

The further increase of the contents of a plaster component (n_s=3,0) shows, that the line of intensity untied $C\overline{S}$ reaches(achieves) the maximal meaning(importance) (285 mm). The line of intensity $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ decreases up to 187 mm, C_2S up to 121 mm, and the line of intensity $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ are increased up to 57 mm, that is the reduction of quantity (amount) C_2S and $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ naturally increases the contents $C_5 \cdot S_2\overline{S}$.

Results of the carried out (spent) researches on reception of sulphatecontained of hard burnt bricks at temperature 1473 To show:

- At n_s=1,0 alongside with $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ is formed the greatest quantity(amount) of minerals $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and C_2S;

- With increase n_s up to 3,0 in hard burnt bricks from silicate of minerals is present basically $C_5 \cdot S_2\overline{S}$, and C_2S practically is absent, as the presence in a raw mix of a plenty of sulphate calcium displaces reactions in the party of education of suphasilicate calcium.

Increase of temperature up to 1523 K:

- At meaning (importance) n_s=1,0 the contents $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ decreases in view of his(its) decomposition on dicalcium and sulphatecalcium;

- The increase n_s up to 2,0 quantities (amounts) $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and $C\overline{S}$ also is considerably increased;

- High sulphasilicate model (n_s=3,0) as well as at temperature 1473°K results to education $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ and minimal presence C_2S.

Increase of temperature up to 1573 K:

- n_s=1,0 - basically are formed $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and C_2S;

- n_s=2,0 - are formed $C_4 \cdot A_3\overline{S}$ and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$;

-n_s=3,0 - alongside with $C_4 \cdot A_3\overline{S}$, C_2S and $C_5 \cdot S_2\overline{S}$ plenty untied also contains $C\overline{S}$.

The literature

/1/ Atakuziev T.A., Mirzaev F.M. "Suphomineral cements on a basis of phosphorgypsum". Tashkent: Fan. (1979). 152 pages.

/2/ Atakuziev T.A."Physico-chemical research sulphatecontaintd of cements and development low temperature of technology of their reception". Tashkent: Fan, (1983). 125 pages.

/3/ Atakuziev T.A.., Tadjiyeva D. "New kinds of cements on a basis of sulpohard burnt bricks". Tashkent, Mexnat. (1989). 112 pages.

/4/ Atakuziev T.A., Kuznetsova T.B., Iskandarova M.I. "Colour cements on few - power-intensive technology". Tashkent. Fan. (1988), 100 pages.

/5/ Atakuziev T.A., Ruziev I. "Multicomponent cements (technology and application)". Tashkent " VEKTOR - PRESS ", (2008), 327 pages.

/6/ Atakuziev T.A., Abdullaev "Sulphoaluminated-silicated hard burnt brick and cements". Tashkent. (1995), 177 pages.

/7/ Atakuziev T.A. "A Composite material activated sulphoaluminated-silicated - anhydride by cement". Materials of a Republican scientific and technical conference "The Theory and practice of composite building materials" of Tashkent, (2008), 16-20 pages.

Samigov N.A. (TASI), Samigov U.A. (TASI), Mirkomilov I.M. (TASI)

Development and research of polymeric compositions with by phosphogypsum, activated by maximum greasy acids

High water necessity, the low water resistance of phosphogypsum knitting interferes with reception of polymeric composites with high physico-technical properties and chemical stability(resistance). Is established what maximum to fill carbomide pitch by phosphogypsum it is possible only up to 37 % (on weight) and chemically to connect thus no more than 17,8 % of water. The further filling of pitch by phosphogypsum results to coagulations by phosphogypsum and for caking of a mix and samples, received from such structures, of polymerphosphogypsum in due course beingcracked and reduce strength of property.

This circumstance has caused application in of carbomide compositions previously processed of phosphogypsum with the improved physico-chemical properties. It is known, that an effective way of improvement of the physico-chemical characteristics of fillers is the activation of their surface.

One of the basic operations at reception activated of filler is drying of phosphogypsum at 200 ± 10^0C, as the humidity of air brick from of blades makes approximately 15-40 %.

The decrease(reduction) water necessity of phosphogypsum after of tresh does not promote increase of water resistance, as hydrofullness and porosity of a surface of particles interferes with this. Thus effective way of improvement of physico-chemical properties of phosphogypsum is the activation of his(its) surface маслорастворимыми by substances.

By mechano-chemical activation of phosphogypsum, it is possible to receive filler with low water necessity and rather high factor of water resistance, that promotes reception chemically proof carbomide of compositions with the reduced charge of polymer. Besides the physico-chemical activation provides complete uniform wetting of fillers with polymer, prevents them agregated and it promotes education chemadsorbed of communications(connections) on border undressed of phases. Thus the activity of a surface of filler is increased, that results in increase of contact durability of system polymer filler.

The table 1.

Properties activated of phosphogypsum

№	A kind of	durability МПа	Water necessity,	Factor of

	phosphogypsum	At Compression	at a bend	% on weight	water resistance (in the age of 3 сут.)
1.	Control	1,5-2,0	0,5-1	110-115	-
2.	Activated:				
	synthetic greasy acid	4-6	2-2,5	55-60	0,44-0,47
	of istillated by a				
	greasy acid	3-5	1,5-2	55-60	0,45-0,48
	of stearine by an acid	4-6	2-3	55-65	0,43-0,46
	of sebosione by an acid	4-6	2-3	55-65	0,43-0,46

The chosen superficial - active substances (SAS) concern oxygencontaned to connections containing hydroxilic, carbonile, carboxilic and radio groups, i.e. greasy both aromatic phenoles and acid. On number of known connections, scales of manufacture and meaning(importance) oxygencontained products borrow(occupy) the first place among of oil soluble SAS (superficially active substances).

The researches show, that at introduction of oil soluble PAV the superficial tension is reduced. It promotes more complete wetting of a surface of filler by polymer, at the expense of that there is an improvement of structure and accordingly physico- of mechanical properties carbomide of composites.

Oil solube SAS show moistening ability on glass, that is explained chemosorption of molecules these SAS, i.e. on of hydrophile of a surface the monolayer with orientation of polar group to a firm phase, and by aliphatic by a radical to water is formed.

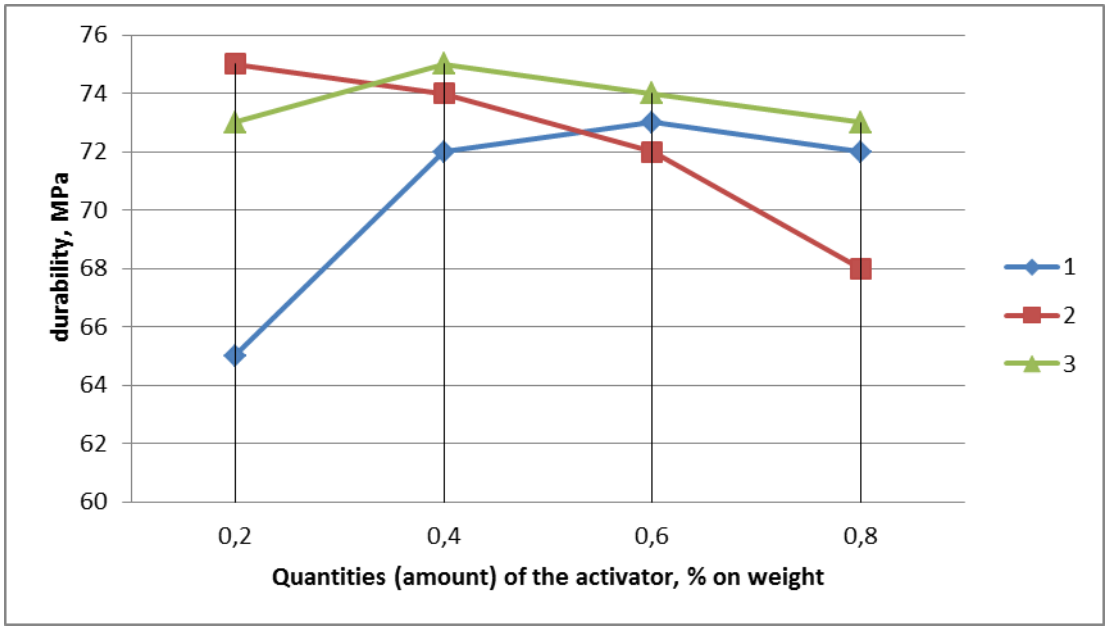
It is known, that carbomide binding consolidated by reagents of acid character with pH I … 4. However, consolidation carbomide of polymerphosphogypsum of composites by hlavy acid by hardeners results in decrease(reduction) of viability, of joinxy durability and deterioration of technology. Physico-chemical properties of phosphogypsum and the specificity of his(its) interaction with of carbomide by pitch, has caused necessity of consolidation of polymerphosphogypsum of composites effective and small toxined by hardeners small acid or neutral character.

For of consolidation of composites on a basis carbomidphormoldegide of pitch and activated of phosphogypsum for the first time synthesized consolidator with pH -6,8- products of interaction by polyethelenes with by rodanated by sodium (or potassium) - PK-10.

At application it of reagent consolidation of carbomide of pitch proceeds for the bill tiatinoacid of groups. Thanking oligomeric to a nature of a complex consolidation of corbomide oligomeric proceeds in neutral environment(Wednesday). And also oligomeric the nature of a complex includes migration and gives good compatibility with of carbomide by pitch. Optimum quantity(amount) PK-10 defined(determined) on samples from of corbomide of polimerphosphogypsum at a degree of filling C_V=2. The general(common) energy of activation of process of consolidation of pitch at presence consolidatoя PK-10 has made 92,85 kDj/mol. It allows to make a conclusion that a product of interaction of polyethelenamine with by rodanides (sodium, potassium) реакционно - capable in reactions of interaction with pitch. The application it of consolidator, alongside with improvement of strengthened of properties of composites, promotes increase of viability and mobility.

Optimization of the charge activators SAS spent on durability at compression of polymerphosphogypsum of compositions at a degree of filling. Cv=2. Quantity(amount) of activators varied within the limits of 0 … 1,0 % on weight of phosphogypsum, with a step 0,1 %. Activation of a surface of phosphogypsum made as follows: previously dried up at temperature 200 ± 10^0C of phosphogypsum have prevented in of vibrotingmill, then entered ПАВ and smeared during 15 mines.

The results of researches show, that the activation of phosphogypsum raises durability carbomide of composites on 30-50 of %. Thus the optimum charge SGA(synthetic greasy) makes 0,5-0,6 and DLA (distil liguid acids), of stearine and of sebosione of acids - 0,3-0,4 of %, on weight of phosphogypsum.



Pic. 1. Dependence of durability of polymerphosphogypsumовой of a composition from quantity(amount) of the activator

1,2,3,4-with activators SGA(synthetic greasy), of stearined an acid, DLA (distil liguid acids), sebasioned an acid accordingly.

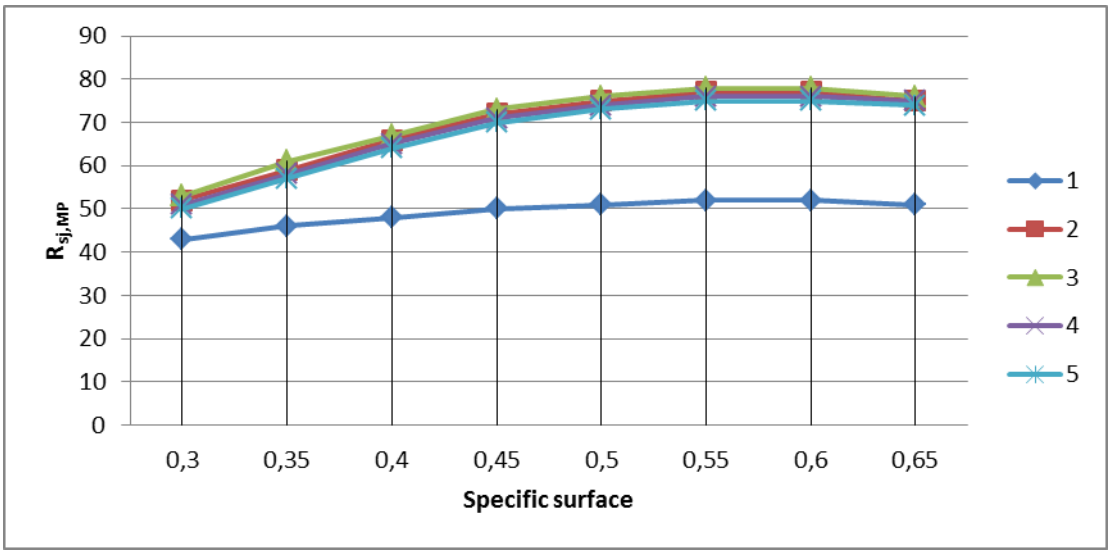
The decrease(reduction) of the charge of the activator results in deterioration of physico-mechanical properties of composites, as is not provided complete wrapping of particles of phosphogypsum with superficial - active substance, and at increase of quantity(amount) of the activator is observed distingration of structure of carbomide of a composition, that also results in decrease(reduction) of strengthened of properties.

As a result of activation the form of phosphogypsum simultaneously varies, the contact zone between polymer and by filler is improved. The introduction of diphelled PAV in structure carbomide of compositions promotes education chemadsorbed of communications(connections) on borders of the unit of phases, together with binding it forms structured of dispersed system carrying out role of a knitting material in compositions.

Thus the biggest the specific surface of phosphogypsum is reached(achieved) in tresh during 10 mines. At the further continuation of tresh the specific surface is reduced, occurs crupling of particles of phosphogypsum.

Degree of filling (Cv) and variance (S) of fillers are by major by structuregeneratings by the factors the determining basic physico-mechanical and technological properties carbomide of composites. Varieting by these factors it is possible to receive composites of required mobility, durability and of deformation.

The optimum specific surface of filler, concerns to the positive factor of joint job of polymer and of filler. In process of increase of disperation of filler a role of the superficial phenomena in polymeric compositions continuously grows, as the most part of polymer passes in interphase a layer, than the necessity of an establishment optimum of disperation is explained. With this purpose the researches carbomide of compositions with activated of phosphogypsumом are carried out(spent) at different of disperation last. Thus the specific surface of phosphogypsum varied from 0,3 up to 0,65 м^2/г with a step 0,1м^2/г (pic 2).

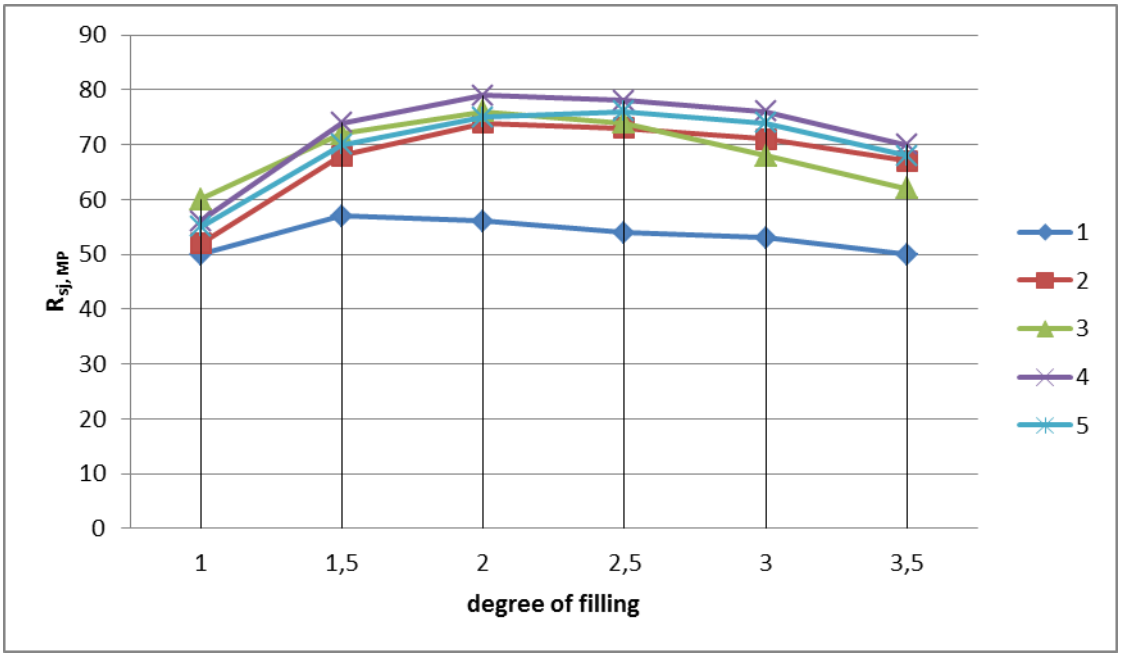


Pic. 2. Dependence of durability of carbomide of compositions from a specific surface of phosphogypsum.

1-control; 2,3,4,5- activated SGA(synthetic greasy), DLA (distil liguid acids), of stearine and of sebosione by acids, accordingly;

From a pic. 2. It is visible, that high of disperation of phosphogypsum S > 0,6 м2/г promotes intensifications of transition of polymer in a final condition, that is characterized by downturn of durability. Obviously, it is explained by presence of the not moistened particles shallowdisperised of filler or concerning high viscosity of carbomide of pitch in relation to a specific surface of phosphogypsum. The increase of durability at of disperation of phosphogypsum S=0,3 … 0,5 м^2/g is explained by transition of polymer in a thin-film focused condition. Therefore for carbomide of compositions with activated of phosphogypsumом, an optimum specific surface last is S=0,5 … 0,6 м^2/g.

The researches on optimization of a degree of filling (Cv) carbomide of compositions are carried out(spent) which show, that the dependence of durability of composites from Gv has extreme character (pic. 3).



Pic. 3. Dependence of durability of polimerphosphogypsum of a composition from a degree of filling.

1-control; 2,3,4,5- of phosphogypsum activated SGA(synthetic greasy), DLA (distil liguid acids), of stearine and of sebosione by acids, accordingly;

From pic. 3 it is visible, that the optimum degree of filling carbomide of compositions is equal 2,0. In a fig. 3 left parts of a curve are characterized by(with) area of increase of a share of "volumetric" polymer in structure, that is the particles of filler are widely spaced and practically do not influence structure of polymer. With increase Cv, on a site from 1,0 … 2,0 parts of polymer pass in a thin-film focused condition, which properties differ from properties of volumetric polymer. Further, there is a rapproachement of particles, that results in increase of number both sizes кластеров and the durability thus raises up to a maximum. The decrease(reduction) of durability of a composition at Cv > 2,0 is explained to that the thickness of a film between particles decreases, and at achievement of the certain size loses solidness, that is not completely covers a surface of filler.

From a pic. 3 it is visible, that the application activated of phosphogypsum in quality of filler reduces the charge of polymer on 30-40 of % at improvement of physico-technical properties.

Thus, the carried out (spent) researches have allowed to define(determine) optimum quantity(amount) of filler - activated of phosphogypsum and it(him) of dispersion for carbomide of compositions.

The literatures

/1/ Copyright certificate. № 1578101.

Polimermineral a mix. Samigov N.A., Solomatov V.I., Akramov M.M. In the bulletin of the inventions (1990). № 26.

/2/ Samigov N.A., Mirkomilov I.M., Dshalilov A.T. Physikalisch - chemische strukturbildung in den Karbamidmischungen mit dem aktivierten Phosphogips. 1. WEIMARER GIPSTAGNG 30-31. M. (2011).

Самигов Н.А., Махкамов С.М., Турапов М.Т., Хамидов Л.А., Зокиров Ж.С., ТурсуноваЭ.А., Мажидов С.Р.

Исследование хрупкого разрушения гипсовых растворов при землетрясениях, улучшение их свойств

(Ташкентский архитектурно строительный институт)
(Институт Сейсмологии АН РУз)

Рельеф Республики Узбекистан состоит из равнин и горных зон, где часто наблюдаются высоко бальные землетрясения.

По данным научно-исследовательского института сейсмологии АН РУз за прошедшие сто лет в пределах Республики произошли 24 землетрясений силой 7 баллов, которые принесли большой урон экономике республики и, в частности, зданиям и сооружениям. В качестве примера можно привестипоследствия землетрясений в Андижане (1902г), Намангане (1924г.), Ташкенте (1966г.), Назарбеке (1981г.), Газли (1976, 1984г.), Каннское землетрясение на юге Фергане (2011г.) и последнее Маржанбулакское землетрясение в Джизакской области 26 мая 2013 года.

Также следует отметить, что за последние два года в г. Ташкенте наблюдалось более 40 транзитных низкочастотных землетрясений с временным периодом от 30-40 сек. до 1-1,5 мин. силой 2 - 5 баллов,

Выбор того или иного строительного раствора, который бы обеспечивал требуемые эксплуатационные характеристики для выдержки колебательных движений землетрясений диктует проведение научных исследований по оптимизации составов покрытий.

Под влиянием колебательных движений от землетрясений отдельные части зданий и сооружений в частности каркас здания, сохраняется, если они выполнены в соответствии требованиям СНиПа.

Влиянию колебательных движений от землетрясения в основном подвергаются подвесные, ограждающие конструкции, и декоративная отделка. Задачами научных исследований данного направления является выявление причины хрупкого разрушения из дели из строительных растворов на основе из гипсовых вяжущих, используемых в зданиях и и сооружениях подвергающихся влиянию транзитных и местных землетрясений, разработка новых составов строительных растворов на основе местного сырья обеспечивающих выдержку колебательных движений от землетрясений без разрущения.

Разработка новых составов строительных растворов, на основе местного сырья, (гипса, извести и цемента), обеспечивающих выдержку колебательных движений от землетрясения без разрушения является малоизученной областью в технологии строительного материаловедения.

Разработка оптимальных составов отделочных штукатурных растворов, практическая оценка хрупкого разрушения штукатурных и декоративных строительных материалов под воздействием землетрясения различной силы является актуальной задачей.

В настоящее время существует множество уравнений для описания поведение сред при различных видах деформации. Большое распространение получила теория линейной упругости, применяемое при изучении мгновенного нагружения, которое часто встречается при землетрясения. Для определения значения деформации разработано довольно много методик. Теоретически значение деформации можно определить по формуле:

$$E(\varepsilon) = \sigma + \int_1^t K(t_1 - \tau)\sigma(\tau)d\tau \qquad (1)$$

Здесь σ -напряжение; ε-полная деформация; $K(t_1 - \tau)$-ядро наследственности. Применение данного уравнения дает удовлетворительные результаты только при не слишком высоких напряжениях, когда линейное приближение оказывается достаточным. К описанию нелинейности необходимо применить принципиально иной подход , основаной на том , что вся нелинейность выносится в левую часть уравнения и строится нелинейная кривая деформация U(ε), которая ограничивает сверху всю возможную область деформирования материала.

$$U(\varepsilon) = \int_0^t K(t - \tau)\sigma(\tau)d\tau \qquad (2)$$

или

$$E\varepsilon - \sigma = U(\varepsilon) \qquad (3)$$

Если в уравнении (1) считать t=0, т.е. предположить что весь процесс нагружения системы происходить мгновенно, то оставшая часть в уравнении (3) $U(\varepsilon) = \sigma$ является уравнением мгновенной деформации. Если процесс нагружения осуществляется во времени, то наблюдается процесс «скольжения» с мгновенной кривой по величине, определяемой историей нагружения, т.е. интегральным членом уравнения. Поэтому уравнение (1) является универсальным в том смысле, что оно дает хорошие результаты для различных материалов, в том числе, для штукатурных и декоративных строительных материалов.

Испытание с постоянными скоростями нагружения (снятием диаграмм деформирования) при сжатии можно провести на обычных установках позволяющих определить кривую деформирования испытуемой среды во времени при различных значениях нагружения.

На основе экспериментальных кривых, можно определить параметры уравнения (1) и кривую деформирования. Если предположить, что в уравнении (1) $\sigma = const$, то после интегрирования получим

$$U(\varepsilon) = \sigma\left(1 + \frac{K}{1-\alpha}t^{1-\alpha}\right) \qquad (4)$$

Из кривых, представляющих собой графическое изображение функциональной зависимости $\varepsilon = \varepsilon(\sigma, t)$ строятся кривые деформирования. Для любых двух изохронных кривыхσ~ε , соответствующих t_1 и t_2 можно составить отношение двух уравнений (3), равное отношению напряжений, которые соответствуют одной и той же величине деформации. Далее выбирается другие

кривые $\varepsilon \sim \sigma$ на, например для t_1 и t_3, составляется второе отношение и определяются неизвестные параметры K и α .

Таким образом, по предложенной методике, при извесной функциональной зависимости т.е. результатам экспериментальных исследований, можно оценить степень деформирования материала как при мгновенном, так и при длительном деформировании.

Для исследований, в качестве базового объекта были выбраны несколько районов Ферганской области, Камашинский район Кашкадарьинской области, Галляаральский район Джизакской области, здания и сооружения которых испытали последствия Каннского землетрясения (Киргизия) 19 июня 2011 года, Камашинского землетрясения того же года и Маржанбулакского землетрясения 26 мая 2013 года соответственно.

Вопросам оценки степени хрупкого разрушения строительных растворов и отделочных покрытий под воздействием транзитных и местных землетрясений уделено мало внимания.

В связи с этим, в проведенных экспериментальных работах, основное внимание уделено изучению изменения физико-механических, деформационных и адгезионных свойств опытных образцов базовых объектов. Для выявления причин хрупкого разрушения, опытные образцы подвергались испытаниям на предмет определения предела прочности на сжатие, плотности, водопоглощения, хрупкости и адгезионных свойств строительных растворов. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Результаты испытания образцов

Таблица 1

№	Образцы	Вид раствора	Прочность при сжати, МПа	Средняя плотность, 10^3 кг/м^3	Водопо-глощение по массе, %	Адгезио н-ная прочнос ть, МПа
1	Ферганская область	Гипсовый	7,08	2,58	13,4	0,15
2	Кашкадарьин ская область	Гипсовый	9,1	2,61	14,0	0,18
3	Джизакская область, пос. Маржанбулак	Гипсовый	5,3	2,61	10,4	0,15

На основе проведённых экспериментальных исследований и анализа выявлена, что основными причинами хрупкого разрушения декоративных и штукатурных строительных материалов на основе гипса и др. минеральных вяжущих является использование низкокачественных составов, недостаточная изученность вышеуказанных свойств, а также малое количество проведённых экспериментальных исследований по определению коэффициентов линейного температурного расширения строительного раствора с основанием.

Для наших научно-исследовательских работ по разработке оптимальных составов строительных растворов был выбран гипсопесчаный раствор с модификаторами-гельполимера и поливинилацетата (ПВА) для внутренной отделки.

Для определения основных физико-механических свойств выбранных строительных растворов, были изготовлены образцы близнецы по следующей схеме: определение подвижности растворной смеси, плотности, пористости, водопоглощения, расслаемости строительного раствора, водоудерживающей способности раствора, предела прочности при изгибе, предела прочности при сжатии, определение удельной-ударной вязкости раствора, адгезионной прочности раствора, коэффициента теплопроводности, прочности и динамического модуля упругости методом ультразвука.

При изготовлении образцов использовали полимерные добавки:

а) контрольные образцы без добавки;

б) с добавкой ПВА с шагом 0,2% от массы вяжущего 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0%;

в) с добавкой гельполимера с шагом 0,2% от массы вяжущего 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0%.

Результаты испытания представлены в таблицах 2,3 и рисунках -1,2.

Результаты испытания образцов с добавкой гельполимера

Таблица 2

№ п/п	Состав растворов	Количество добавки, %	Подвижность раствора, см	Плотность раствора, г/см^3	Средняя плотность, 10^{-3} г/см^3	Водопоглощение, %	Теплопродность Вт/(м. ^{0}C)
1	Гипс/ песок	Контр.	6,1	2,4	1,85	11,3	0,1803
2	Гипс/ песок	0,2	5,9	2,35	1,77	9,3	0,1771
3	Гипс/ песок	0,4	6,3	2,30	1,79	7,8	0,2072
4	Гипс/ песок	0,6	6,2	2,40	1,76	12,5	0,1990
5	Гипс/ песок	0,8	6,0	2,40	1,73	15,2	0,2013
6	Гипс/ песок	1,0	6,0	2,35	1,73	12,4	0,1574

1-прочность в возрасте 2 час;

2- прочность в возрасте 28 суток;

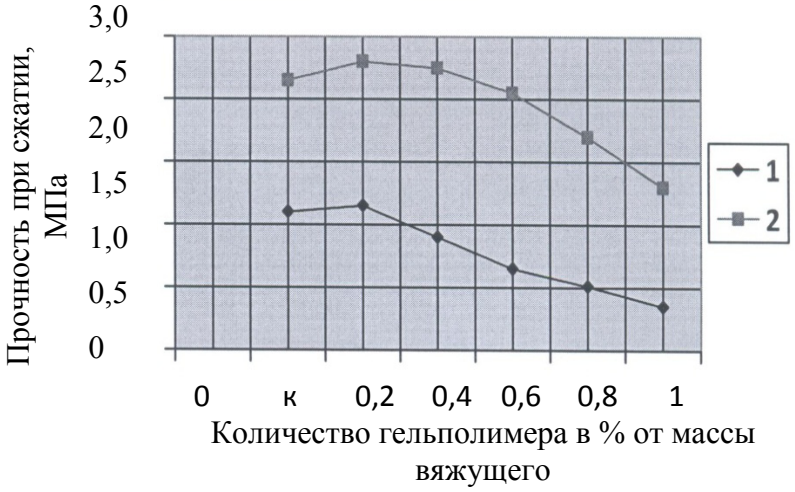


Рис.1. Изменение прочности раствора при сжатии в зависимости от количества гельполимера. 1. прочность в возрасте 2 часа. 2. прочность в возрасте 28 сут.

Результаты испытания образцов с добавкой ПВА

Таблица-3

№ п/п	Сос-тав раст-воров	Коли-чест-во добавки, %	Подж-вижность раствора, см	Плот-ность раствора, см	Сред-няя плот-ность, 10^{-3} г/см^3	водопог-лощение, %	Теплопр од-ность Вт/ (м. ^{0}C)
1.	Гипс/ песок	Контр	6,1	2,4	1,85	10,2	0,3803
2.	Гипс/ песок	0,2	7,3	2,4	1,8	10,2	0,1751
3.	Гипс/ песок	0,4	8,5	2,35	1,85	10,8	0,2403
4.	Гипс/ песок	0,6	7,0	2,3	1,81	11,1	0,2261
5.	Гипс/ песок	0,8	70	2,43	1,85	10,08	0,3877
6.	Гипс/ песок	1,0	7,1	2,41	1,8	12,5	0,1627

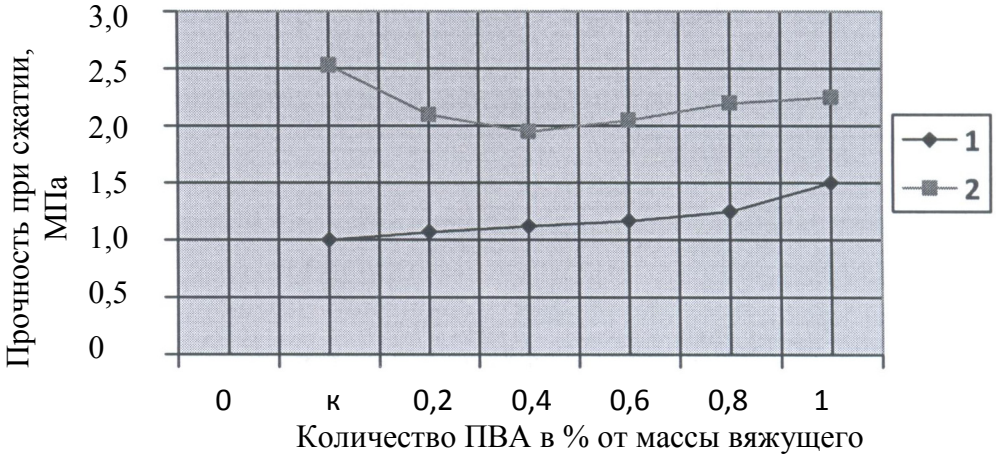


Рис. 2. Изменение прочности раствора при сжатии в зависимости от количества ПВА.1-прочность в возрасте 2 часа; 2- прочность в возрасте 28 сут.

Анализо проведенных экспериментальных исследований показал, что введение в состав гипсового раствора гельполимера практически не влияет на подвижность раствора и средней плотности. При содержаниях гельполимера 0,2-0,4% водопоглощение снижается по сравнению с контрольными образцами, увеличение содержание гельполимера от 0,6% до 1% приводит к повышению показателя водопоглощения. (табл. 2). Изучением прочностных показателей установлено, что предел прочности при сжатии увеличивается при содержании гельполимера от 0,2 до 0,4% по сравнению с контрольными образцами, а по мере увеличения содержания гельполимера наблюдается снижение прочности модифицированного гипсового раствора.

Лабораторные исследования показывают, что при введении в состав гипсового раствора ПВА в количестве 0,2-0,4% от массы вяжущего подвижность раствора увеличивается, дальнейшее увеличение и содержание ПВА 0,6-1% подвижность стабильна и не изменяется. Введение в состав гипсового раствора ПВА от 0,2 до 1% практически не влияет на среднюю плотность и водопоглощение. (табл. 3).

Изучение прочностных характеристик гипсового раствора выявило, что предел прочности при сжатии по сравнению с контрольными образцами при содержании ПВА в пределах 0,2-0,6% снижается, дальнейший рост содержания ПВА в состав раствора от 0,8 до 1% приводит к увеличению прочности при сжатии образцов .

Обобщая результаты испытания модифицированных образцов гипсового раствора с гельполимером и ПВА можно сделать вывод; что для получения положительних результатов оптимальное содержание гельполимера 0,2-0,4%, ПВА 0,8-1% .

Основные выводы

1. Обобщены результаты научно-исследовательских работ по выявлению причин хрупкого разрушения строительных растворов, изготовленных из местного сырья и композитных материалов, находящихся под влиянием сейсмических воздействий.

2. По результатам экспериментальных исследований получены кривые

деформации отделочных строительных растворов из композитных материалов. Путем обработки результатов экспериментальных исследований, с применением теории ползучести, оценены основные параметры деформирования.

3. Приведены результаты исследований по выявлению причин хрупкого разрушения отделочных покрытий, использованных в зданиях и сооружениях поселка Маржанбулак Галлааральского района Джизакской области, которые были подвержены влиянию колебательных движений Маржанбулакского землетрясения 26 мая 2013 года.
4. Проведены научные исследования и экспериментальные работы по разработке технологии отделочных покрытий с введением гельполимеров и поливинилацетатной эмульсии. Обобщены результаты испытания по определению физико-механических и деформативных свойств модифицированных составов строительных растворов.

   По результатам проведенных испытаний установлено, что оптимальное содержание гельполимера, в составе модифицированного раствора, составляет 0,2-0,4%, поливинилацетатной эмульсии 0,8-1%, при которых получены высокие показатели свойств.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. П.В. Кривенко и др. Строительное материаловедение. Киев: «Основа». 2007г. 698с.
2. Я.М.Айзенберг Сильные землетрясения 2001г. в мире//Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений. – 2002г. 232с.
3. Самигов Н.А., Махкамов С.М., Жалилов А.Т., Турапов М.Т., Миркомилов Э.М, Закиров Ж,С., Мажидов С.Р. Цементные строительные композиты с гельполимерной добавкой. ТКТИ. Ташкент.2013г.
4. Фахриддинов Ж.Ф., Хамидов Л.А., Махкамов С.М. Некоторые макросейсмические параметры Ташкентского (2008г) и Кансского землетрясения .// Инженерное изыскание в строительстве. IX нучно практическая конференция молодых специалистов. 2013г. 26 апреля. Г. Москва:ОФО ПНИИС. 2013.
5. Махкамов С.М., Самигов Н.А., Хамидов Л.А, Турапов М.Т., Закиров Ж,С., Ахунджанова С.Р., Мажидов С.Р. Изучение выдержки деформациям строительных растворов отделочного покрытия колебетельным движениям от землетрясений. Современные проблемы строительных материалов, конструкций, механики грунтов и сложных реологических систем. Материалы VI- Межд. Научно-техн.конф. 19-20 апрель 2013 г. Самарканд. САМГАСИ. – 2013. Т.1.-С267-269.

A.N.Plugin, A.A.Plugin., Yu.G.Gasan, Yu.A.Sukhanova

The gypsum's structure and strength. The development of the concept about the structure

Introduction

The calcium sulfate dihydrate is a hydration product of hemihydrate gypsum. It is a highly disperse system with aqueous dispersion media. Due to that fact, strength and water resistance are determined primarily in depends on nature and water resistance ability of the contacts between the structural elements and then in depends on structural elements themselves. At present the nature of abovementioned contacts remains to be understudied.

The contact's nature between crystalline hydrates of the calcium sulfate dihydrate

According to traditional concepts the hardening of hemihydrate gypsum occurs by the following mechanism that results in an emerge of a a great number of nucleating seeds $CaSO_4 \times 2H_2O$ in supersaturated solution, which grow up till they become stable crystals and form first a coagulation contacts with a coagulation structure that is plastic and weak. After that a crystallization structure with phase contacts appear (fig. 1) [1], it enhance the strength of the gypsum.

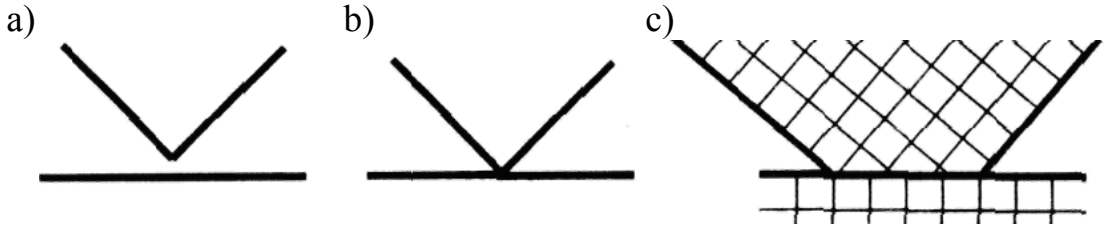


Fig 1. The contacts between particles: a, b – coagulation type; c – phase type

In phase contacts the coalescence of particles is specified shot range of cohesion power. The transition one particle to another is held continuously inside one phase [1], i.e. coalescence phase contacts are being formed.

A.F. Polac proofed that phase contacts are formed by removing the nucleating seeds on the surface of $CaSO_4 \times 2H_2O$ crystal to the clearance direction [2]. Reliability of such mechanism, to the author's experience, is based on the lowering the nucleating seed's free energy in the clearance in comparison with its position on the surface. The molecular diffusion movement, fluctuation by M.Volmer and the molecular contact's appearance between particles from the opposite surface of the clearance are considered to be factors that removes nucleus to the clearance.

However this mechanism does not take into account the double electric layer's (DEL) appearance on the surface of the crystal; the energy of ion-ion attraction among the potential determining ions (PDI) and anti-ions (AI); the energy of ion-dipole attraction water molecular to PDI (adsorption energy of water molecular); and the energy of ion-ion repulsion among the AI in the DEL.

The value of these powers is much higher than the value of thermal-motion energy and molecular attraction. For example, the thermal-motion energy of 1 mole of substance is 2,435 kJ/mole and the energy of hydration PDI is 1641 kJ/mole (it is for Ca^{2+}), and ion-ion attraction even more than that. The fact that the latest water molecular under the temperature in 500–600 degrees are eliminated from the surface of solid testify the existing of huge energy adsorption.

Such dominance of the values of ion-ion and ion-dipole attractions among the thermal-motion energy and diffusive movement testify the low-probability of phase contact's formation among the nucleating seeds of the calcium sulfate dihydrate.

Concepts developed by us about structure, strength and water resistance of the gypsum contacts between its structural elements (calcium sulfate dihydrate) are base on the colloid's chemistry provisions and physical and chemical mechanics of disperse systems and materials that has been developed by Plugin A.N. and Plugin A.A. with co-authors concerning the viscosity substances [3, 4], including the gypsum [5]. These positions build on ideas of the electro-surface potential of the simple and complex substances [6], lateral electro-surface repulsion between PDI and electro-surface pressure caused by the energy of their hydration. Due to these concepts the hemihydrate and dihydrate of calcium sulfate have got an absolute electro-surface potential $\psi_{es}^{\ e}$ (0.21V – for hemihydrate of calcium sulfate, 0.1V – for calcium sulfate dihydrate [5]).

The separation of charges occurs in case of gypsum and water contact under the absolute electro-surface potential $\psi_{es}^{\ 0}$ influence. The DEL form during this separation and particles get an equilibrium electro-surface potential $\psi_{es}^{\ e}$ (when the gypsum's media has pH7). The value of this potential is $\psi_{es}^{\ e} \approx \psi_{es}^{\ 0} = 0.1$ B for longitudinal faces; this is stipulated due to appearance of the DEL blocks on the face surface and absence of free water inside the blocks [5]. On the end face there are an equilibrium electro-surface potential and DEL blocks does not appear.

$$\psi_{es}^{\ e} = 0.1–0.059\text{pH} = 0.1–0.059\times7 = –0.31 \text{ V}.$$

The structure of the crystalline lattice of the calcium sulfate dihydrate

The calcium sulfate dihydrate has a slaty structure. Between two layers, consists of anion groups $[SO_4^{2-}]_n$ and closely associated with them cations of Ca^{2+}, there is a H_2O molecules. All this provides perfect cleavage of the calcium sulfate dihydrate [7]. According to [8] the layers form chain of $SO_4^{2-} – Ca^{2+} – SO_4^{2-}$ in the structure of the $CaSO_4\times2H_2O$. In this circuits all of the tetrahedrons of sulphate ions connect with two cations of Ca^{2+} through the oxygen atoms (fig.2). Those connections hold together by hydrogen bonds-bridges (fig. 3, 4) [8, 9].

Acording to numerous of the electron micrograph pictures the main structural elements of calcium sulfate dihydrate are long and large prismatic shape crystalline particles (fig. 5) in length under 15 μm, which often forms parallel growths. An additional increase of electron micrograph fig. 5 let us found that large prismatic shape crystalline particles consists of smaller ones (shaped almost like a sphere). Those particles are typical for gel, for example for portlandcement gel.

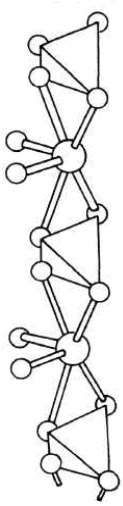


Fig. 2. Circuit structure $SO_4^{2-} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$

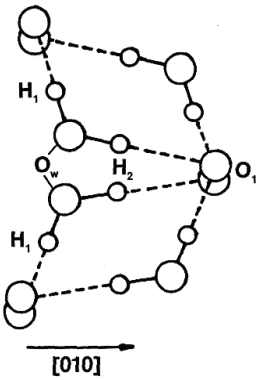


Fig. 3. Configuration of hydrogen bonds – bridges in $CaSO_4 \times 2H_2O$ [8]

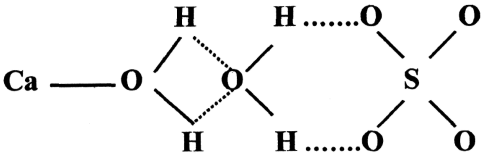


Fig. 4. Hydrogen connection in the gypsum's structure [9]

To be sure of this aspect, there is a characteristic electron micrograph pictures of calcium hydrosilicate with great increase from [10] represented on fig. 6. On two electron micrographs fig. 5 and 6 the fragments of structure are marked and increase (light frame, fig. 7, 8) with comparable scale.

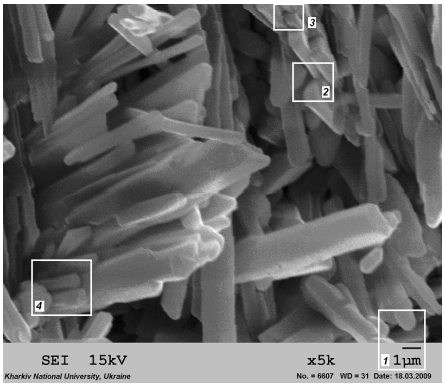


Fig. 5. Electron micrograph picture of the calcium sulfate dihydrate [11]

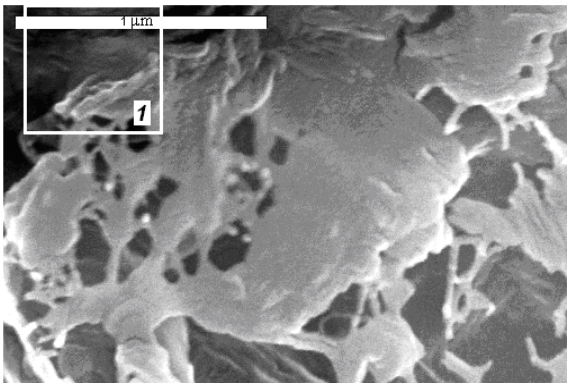


Fig. 6. Electron micrograph picture of calcium hydrosilicate [10]

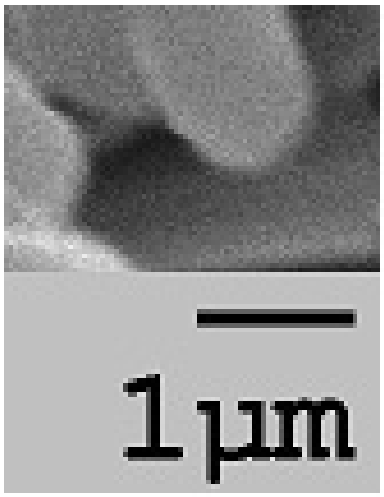


Fig. 7. Increase fragment of the electron micrograph fig. 5 (frame 1 in the bottom right)

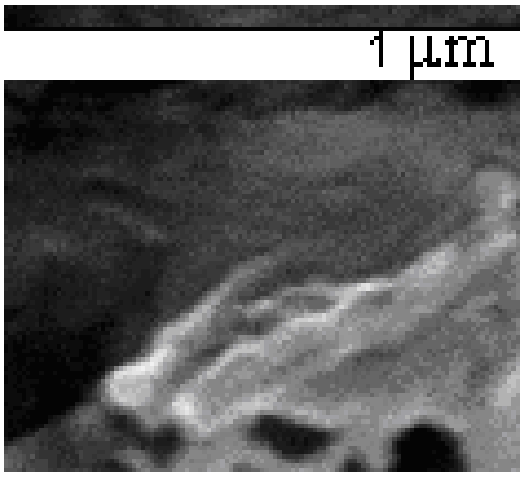


Fig. 8. Increase fragment of the electron micrograph fig. 6

On fig. 7 the size of the whitest particles is near 570 Å, on fig. 8 – near 130 Å. As we see the size of the gel particles of gypsum significantly exceed the size of calcium hydro silicate.

By analogy with an equilibrium size of gypsum crystalohydrates b [5, 12] it can be assumed that the equilibrium size of this particles depends on the: lateral electro-surface repulsion force between potential-determining ions PDI f_{lat}^{es}, electro-surface pressure and the force of attraction PDI to the crystalline lattice f_{attr}. The forces of lateral electro-surface repulsion and the equilibrium size of particles therefore are determined by the value of electro-surface potential ψ_{es}^{e} and by the distance between PDI a_0:

$$b = \frac{4\varepsilon\varepsilon_0 a_0^3}{z^2 e^2} f_{attr}\,, \tag{1}$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{n}} = \sqrt{\frac{d_1 z_1 e}{\varepsilon_1 \varepsilon_0 \psi_{es}^{e}}}\,. \tag{2}$$

Taking into account this statement, the division of equilibrium size of the gypsum to the hydrosilicate gel *CSH* of are given by:

$$\frac{b_{gypsym}}{b_{CSH}} = \left(\frac{\psi_{es.gypsym}^{e}}{\psi_{es.CSH}^{e}} \right)^{1,5}\,. \tag{3}$$

Using potentials of the gypsum ψ_{es}^{e}

$$\frac{b_{gypsym}}{b_{CSH}} = \left(\frac{0,22}{0,1} \right)^{1,5} = 3,26\,,$$

this value is confirmed by the results taken from electron micrograph:

$$\frac{b_{gypsym}}{b_{CSH}} = \frac{570}{160} = 3,56\,.$$

Prismatic blocks of crystallohydrates of calcium sulfate dihydrate consequently appears in supersaturated solution first as a gelled particles. It is almost spherical shape gelled particles with equilibrium size near 570×10^{-10} (or 570 Å). It is a foundation for the large prismatic shape crystallohydrates blocks.

This mechanism of crystallization, which comes through the gelled particles, is correspond to the fact [13] where it is shown that the appearance of the spherical shape amorphous particles with size from 0.01 to 0.1 μm, is natural during the new phase appearance when the crystallization tack place.

For visual evaluation of the possibility of phase contacts between crystals $CaSO_4\times2H_2O$ there most striking fragments with points of contact of crystallohydrates were selected and increased of these electron micrograph pictures (fragment 1, fig. 5, 9 and fragments 1, 2, fig. 10, 11. It is seen that the phase contacts between the crystals hydrates do not appear. It is also seen that crystals formed in dispersion media, where the dispersed phase consists of the small gel particles (about 570 Å, as mentioned above), by their coagulation.

Based on the structural units- small gel particles, that were revealed by us, and for the development of concepts [5] we believe that the value of f_{lat}^{es} has not sufficient for their destruction yet. The determining factor is the electro-surface pressure from the PDI hydration energy U_{he} in this case. To test this assumption we are going to perform an appropriate calculation of the equilibrium size of crystalline hydrate and gel particles and to form the equilibrium criterion. The calculation is based on the original calculation provisions [5] taking into account the PDI hydration energy.

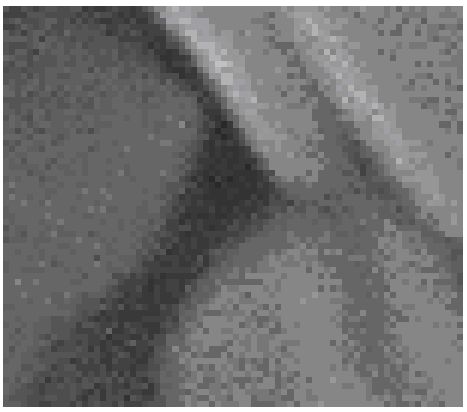


Fig. 9. Increase fragment of the electron micrograph fg. 5 (in the bottom right)

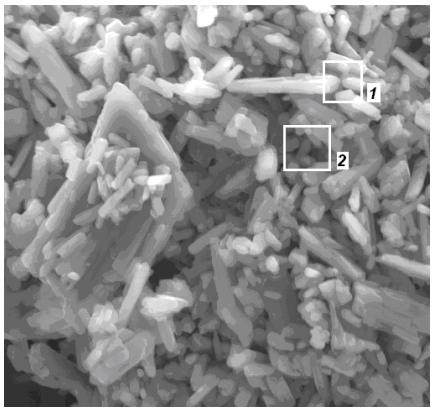


Fig. 10. Electron micrograph of gypsum with mis of NaCl [14]

a) *b*)

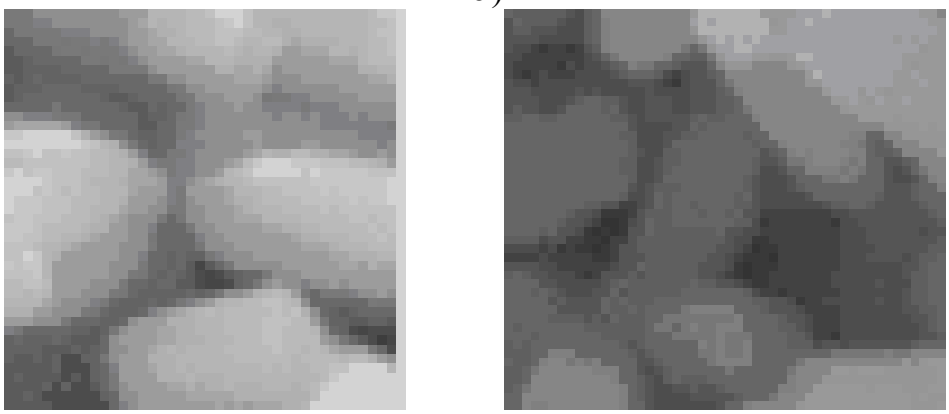


Fig. 11. Increase fragment 1 (left) and 2 (right) of the electron micrograph picture on the fig. 10

Equilibrium size of calcium sulfate dihydrate gel particles. Determination of their growth and dissolution

According to [3] PDI hydration energy is equal to:

$$u_{he.PDI}^{es} = \frac{U_{he}}{2N_A}, \tag{4}$$

where U_{he} – ions hydration energy, J/mole; N_A – Avogadro's number ($9{,}65\times10^4$ 1/mole).

Electrical surface energy of potential determining ions (PDI) hydration is, basically, the attraction between PDI and water molecules hydrated by it. Respectively, the electrical surface pressure appears in the surface layer of water and is equally transmitted to all sides, consequently, in lateral direction (along the surface) as well as along the face direction.

Let's conceptually cut a stripe on the prism (cube) face, width a_0, equal to the distance between the PDI and with the length equal to the prism edge length (gel particle size). The electrical surface energy of pressure on the surface of this stripe will be equal to:

$$u_{he.PDI}^{es} = \frac{U_{he}}{2N_A a_0^2} b_{gel} a_0 = \frac{U_{he} b_{gel}}{2N_A a_0}. \quad (5)$$

This pressure is transmitted to the edge (angular) PDI Ca^{2+} attempting to separate it from the crystalline lattice, formed by the elements of SO_4^{2-}– Ca^{2+}– SO_4^{2-} (fig. 12). Being separated under the influence of pressure created by the PDI electrical surface hydration, the edge PDI makes the separation action equal to $f_{attr} \times \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$

Bonding force of the PDI with antiion SO_4^{2-}:

$$f_{attr} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \delta^2_{Ca^{2+}-SO_4^{2+}}} \times 2\cos 45°, \quad (6)$$

where z_1 and z_2 – the ionic valence of the PDI Ca^{2+} and SO_4^{2+} anion valence; ε and ε_0 is a relative dielectric permittivity of the space between these ions and electrical constant, 1 and $8{,}85\times10^{-12}$ F/m, respectively; e – elementary charge, 1.6×10^{-19} C.

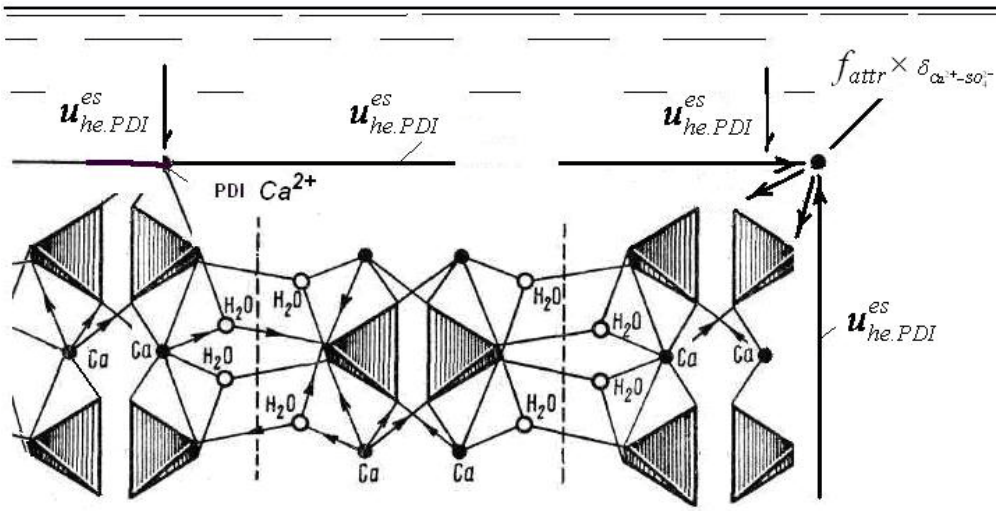


Fig. 12. The diagram of pressure effect from the PDI hydration electrical surface energy and separation action of the edge PDI $f_{attr} \times \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$.

Under these and earlier calculated values, the attracting force of PDI Ca^{2+} to two anions SO_4^{2-} (Fig.12) will be:

$$f_{attr} = \frac{2\times2\times1.6^2\times10^{-38}}{4\times3{,}14\times1\times8{,}85\times10^{-12}\times3.77^2\times10^{-20}} \times 2\times0{,}707 = 0.91\times10^{-8} N,$$

where 2 represents the connection of PDI Ca^{2+} with two antions SO_4^{2-}.

Electrical surface energy hydration transforms to the PDI separation action under the isometrical conditions

$$u_{he.PDI}^{es} = f_{attr} \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}, \quad (7)$$

While inserting to this equation the form (5) for $u_{he.PDI}^{es}$ it will constitute:

$$\frac{U_{he}}{2N_A}\times\frac{b_{gel}}{a_0}=2f_{attr}\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}\ , \tag{8}$$

whence

$$b_{gel}=\frac{4f_{attr}\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}N_A a_0}{U_{he}}\ . \tag{9}$$

The distance between the PDI on the longitudinal face of calcium sulfate dihydrate can be determined by the formula (2):

$$a_0=\sqrt{\frac{2.53\times10^{-10}\times2\times1.6\times10^{-19}}{1\times8.85\times10^{-12}\times0.1}\left(\frac{m\times C}{V}=\frac{m\times C\times м}{C}=m^2\right)}=96\times10^{-10}\,м\,.$$

Under the PDI energy hydration (cation Ca^{2+}) $U_{he.}$ = 1641000 J/mole [15]

$$b_{gel}=\frac{4\times0.91\times10^{-8}\times3.77\times10^{-10}\times6.02\times10^{23}\times96\times10^{-10}}{1641000}=4{,}85\cdot10^{-8}\,м\approx500\text{Å},$$

that corresponds to the average size of the smallest particles on the electron micrograph fig. 7. The particle of such size is equilibrium. Under the condition of $u_{hePDI}^{es}<f_{attr}\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$ the particle is growing, and while $u_{hePDI}^{es}>f_{attr}\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$ it dissolves.

Equilibrium size of calcium sulfate dihydrate crystallohydrates; conditions for the destruction and dissolution

The block growth, along with its relative size gain, entails the increase in number of PDI on its surface that consequently leads to the growth of the lateral (along the surface) electrical surface repulsion force between PDI f_{lat}^{es}. This force is transmitted to the edge PDI and edge gel particle. As the hydration of the electrical surface energy for the equilibrium gel particle of calcium sulfate dihydrate is balanced by the edge PDI separation action, so the disruption motivity force will be the lateral electrical surface repulsion force between PDI f_{lat}^{es}, the value of which, as it was mentioned above, will be increased together with the block growth.

As mentioned earlier, calcium sulfate dihydrate prismatic block face structure is formed by the chain of $SO_4^{2-}-Ca^{2+}-SO_4^{2-}$. Considering this, the following scheme of lateral electrical surface force repulsion action f_{lat}^{es} between the PDI, affecting the edge PDI or edge gel particle (fig. 13) is represented below.

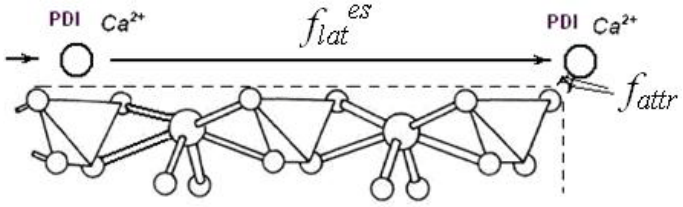


Fig. 13. Refined scheme of forces f_{lat}^{es} and f_{attr} action

Taking the above scheme into account, the resultant force of the lateral electrical surface repulsion affecting the edge PDI is determined by the following expression:

$$F_{lat}^{es} = \frac{z^2 e^2 b}{4\varepsilon\varepsilon_0 a_0^3} \cos 45° \times N_{PDI} \,. \tag{10}$$

In case of f_{lat}^{es} increase above the definite value, the block destruction can happen as the result of the edge PDI abruption, as well as edge gel particles repulsion in the block end face, depending on the PDI bonding force value with the lattice and particle bonding force with the block. Let's compare these forces. PDI attraction force to the block lattice is estimated by the expression:

$$F_{attr} = \frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \delta^2_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}} 2\cos 45° \,. \tag{11}$$

Substituting the corresponding values, we will obtain $F_{attr} = 0.91\times10^{-8}$ N.

Gel particles are bound through the layers, and the layers in their turn are fixed by hydrogen bonds – bridges (fig. 3, 4). In furtherance of this, the attraction force between these particles

$$F_{gel} = f_{gel} N_{gel} \,. \tag{12}$$

In this expression f_{gel} is the force per 1 PDI:

$$f_{gel} = \frac{dU_{hb}}{d\delta_{hb} N_A} = \frac{U_{hb}}{\delta_{hb} N_A}. \tag{13}$$

And N_{gel} is the number of PDi at the gel particle face (the cubic shape):

$$N_{gel} = \frac{b_{gel}^2}{a_0^2} \,. \tag{14}$$

Under the average value of the hydrogen bond energy for water U_{hb} = 20000J/mole and its length l_{hb} = 1,75 Å = $1{,}75\times10^{-10}$ m, we will obtain the following:

$$f_{hb} = \frac{20000}{1{,}75\times10^{-10}\times6{,}02\times10^{23}} \left(\frac{J/mole}{м\times1/mole} = N \right) = 1{,}9\times10^{-10} N \,;$$

$$N_{gel} = \frac{(570\times10^{-10})^2}{(96\times10^{-10})^2} = 35 \,; F_{gel} = 2\times1{,}9\times10^{-10}\times35\times2\times\cos45° = 1{,}88\times10^{-8} N \,.$$

This exceeds the edge PDI binding force with crystallohydrates block lattice at its end face ($0{,}91\times10^{-8}$ H). Due to that fact, the block will collapse in the longitudinal direction as a result of the edge PDI abruption at the end face, in other words, due to its dissolution followed by reduction.

While substituting the appropriate values, on the basis of these forces equation, the simplified expressions are determined for f_{lat}^{es} longitudinal and end faces, and correspondingly we receive:

$$f_{lat}^{es} = 0{,}000736b \text{ , N;} \qquad f_{lat}^{es} = 0{,}00368b \text{ , N.} \tag{15}$$

The cross dimension of calcium sulfate dihydrate is determined according to the equalities and values of F_{attr} and it is b = 2500 nm (25000 Å = 2.5 μm) and the longitudinal dimension is b = 12500 nm (1250000 Å = 12.5 μm).

Conclusions. It was determined that calcium sulfate dihydrate structure primary elements are gel particles, which due to consolidation further form crystallohydrates blocks. Phase contacts between particles do not appear. Strength and water resistance are conditioned by the formation of single electro-heterogeneous binds, type PDI−H_2O−PDI between the particles (between end and longitudinal faces) and type Ca^{2+}–H_2O···SO_4^{2-} (… − hydrogen bond) between the longitudinal faces of the crystallohydrates particles.

References

[1] Shykin, E.D. Colloid Chemistry / E.D.Shykin, A.V.Percov, E.A.Amelina. − Moscow: Vishaya shkola, 2006. − 444 p. (in Russian)

[2] Polac, A.F. Hardening of binding materials. – Moscow: Stroyizdat, 1966. – 208 p.

[3] Plugin, A.N. Electro-heterogeneous interactions at hardening of cement binding materials / Dissertation… doct. chem. sc. − Kiiv: Collioid Chemistry and Water Chemistry Institute, 1989. − 282 p. (in Rissian)

[4] Plugin, A.A. Long-term performance of concrete and reinforced concrete in water-cut constructions: Colloid-chemical foundations: Disssertation… doct. tech. sc. − Kharkiv: Kharkov Technical University of Building and Architecture, 2005. − 442 p. (in Russian)

[5] Plugin, A.N. About the forming the structure mechanism and dihydration of gypsum binders / A.N.Plugin, H.-B.Fisher, A.A.Plugin, K.O.Rapina // Scientific works Collection of Ukrainian State Academy of Railway Transport. − Kharkiv: UkrSART, 2010. – No115. − pp.5−22. (in Russian)

[6] Plugin, A.N. About the mechanism of electro-surface potential of different substances in water solutions / A.N.Plugin, N.V.Vdovenko, A.I.Biryukov, F.D.Ovcharenko // DAN USSR. − 1988. − V.298. − No3. − P.656−661. (in Russian)

[7] Betekhtin, A.G. Course of mineralogy. − Moscow: Gosgeotekhizdat, 1956. − 558 p.

[8] Hummel, H.-U. Examination of the hygro-mechanical stability of crystalline / H.-U. Hummel, B. Abdussaljamow, Iphofen, H.-B. Fischer, J. Stark // www.bauverlag.de/domains/bauverlag/zk

[9] Mandal, Pradip K., Mandal, Tanuj K. Anion water in gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) / Cement and Concrete Research. – 2002. – No32. – P. 313–316.

[10] Microscopy and Spectroscopy of Stream Rocks with Green Coating // caveslime.org/VillaLuz/greenslime

[11] Rapina K.O. Gypsum self-leveled couplers with physicochemical water-discharge: Thesis of dissertation… cand. tech. sc. (PhD). – Kharkiv: UkrSART, 2009. – 20 p. (in Ukrainian)

[12] Plugin, A.N. Colloid-chemical aspects of strength and long-term performance of concrete and constructions / A.N.Plugin, A.A.Plugin // Building materials and products. – 2007. – No7(631). – pp.68–71. (in Russian)

[13] Berestneva, Z.Ya. Microscopy researching of aluminiumsilicon gel / Z.Ya.Berestneva, T.A.Koretskaya, V.Ya.Kargin // Colloid Journal. –1955. V.17. – No3. – C. 196–199. (in Russian)
[14] Hee, Tai Eun Preparation of Gypsum Using STS Sludge and Waste Sulfuric Acid Produced in Iron & Steel Industry / Hee Tai Eun, Yong Sig Ko // Ind. Eng. Chem. – V. 9. – No5. – 2003. – P.614–618.
[15] Izmailov, N.A. Electrochemistry of solutions. – Moscow: Chemistry, 1976. – 488 p. (in Russian)

Authors

Arkadiy N. Plugin, Prof, DSc, Ukrainian State Academy of Railway Transport
Feyerbakh Str. 7, Kharkiv 61050, Ukraine
plugin_an@kart.edu.ua

Andriy A. Plugin, Prof, DSc, Ukrainian State Academy of Railway Transport
Feyerbakh Str. 7, Kharkiv 61050, Ukraine
plugin_aa@kart.edu.ua

Yuriy G. Gasan, Prof, Dr, Kiiv National University of Building and Architecture
Povitroflotsky Avenue 31, Kiiv 03680, Ukraine

Yulia A. Sukhanova, MSc, Hydrotechproject
Romain Rolland Str. 7, Kharkiv 61058, Ukraine
jvine@mail.ru

A.N.Plugin, A.A.Plugin, Yu.G.Gasan, H.-B.Fisher, O.A.Plugin

The gypsum's structure and strength:
Mechanism of strength and water resistance

New notions of the mechanism of strength and water resistance of gypsum were developed. These notions are based on the improved understanding of the structure of gypsum. It is shown that low strength and water resistance of gypsum caused by the presence of hydrogen bonds in the contacts between the blocks of crystalline hydrates. The schemes of such contacts were revealed. The mechanisms of strength and water resistance of gypsum, including the processes of breaking and swelling of the end face contacts between the blocks of crystalline hydrates, the tearing off gel particles from the longitudinal face of the crystalline blocks, the tearing off contacts between their longitudinal faces, the tearing off gel particles from the ribs of crystalline blocks, the dissolution of the gel particles of gypsum dihydrate, were disclosed. The diagrams, mathematical expressions and calculations were developed. The possible ways of improving the water resistance and strength of gypsum were proposed.
Keywords: gypsum, strength, water resistance, crystalline hydrates, contacts

А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Х.-Б.Фишер, Ал.А.Плугин

Структура и прочность гипсового камня: механизм прочности и водостойкости

Введение

Статья является продолжением статьи «Структура и прочность гипса. Развитие представлений о структуре». На основании установленных особенностей структуры гипсового камня получили дальнейшее развитие представления о механизме его прочности и водостойкости. Показано, что невысокие прочность и водостойкость гипсового камня обусловлены контактами с водородными связями и проникаемостью для воды продольных граней блоков кристаллогидратов. Разработаны схемы таких контактов, раскрыты механизмы прочности и водостойкости, в т.ч. процессов разрыва и набухания торцевых контактов между блоками кристаллогидратов, отрыва гелевых частиц от продольной грани блоков, разрыва контактов между их продольными гранями, отрыва реберных гелевых частиц от блоков кристаллогидратов, растворение гелевых частиц двуводного гипса. Разработаны соответствующие схемы и математические выражения, выполнены расчеты. Предложены возможные пути направленного повышения водостойкости и прочности гипса.

Механизм прочности гипсового камня

Как известно, двуводный гипс $CaSO_4 \times 2H_2O$ обладает явно выраженной слоистой структурой (рис. 1) [1 и др.], в которой слои (пластинчатые пакеты), формируемые цепями $SO_4–Ca–SO_4$, связаны водородной связью между молекулой воды одного слоя и атомами кислорода группы SO_4

противоположного слоя [2]. Каждая такая водородная связь представляет собой единичный контакт типа $Ca–H_2O\cdots SO_4$ (··· – водородная связь), возникающий на потенциалопределяющих ионах ПОИ, поверхностная концентрация которых определяется расстоянием a_0 между ними (рис. 2).

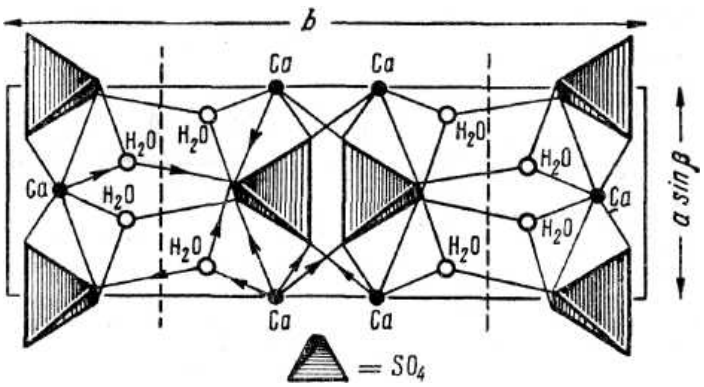


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры гипса на плоскость, перпендикулярную оси *c*. Пунктирные линии – направления спайности

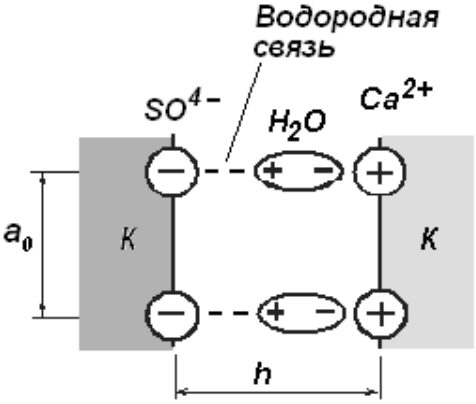


Рис. 2. Схема контакта между слоями в двуводном гипсе. *К* – слои кристаллогидратных частиц

С учетом такой схемы контакта между слоями в $CaSO_4\times 2H_2O$ выполним расчет прочности гипсового камня. Равновесный размер блока кристаллогидрата двуводного гипса по длине равен примерно l = 12,5 мкм, а поперечный размер – около b = 2,5 мкм [3]. Удельная поверхность такой призматической частицы определяется выражением:

$$s = \frac{s}{v\rho} = \frac{4bl}{b^2 l\rho} = \frac{4}{b\rho} = \frac{4}{1{,}6\times 10^{-4}\times 2{,}3} = 1{,}09\times 10^4 \left[1/(см\times г/см^3) = см^2/г\right], \quad (1)$$

где s и v – площадь поверхности, см^2 и объем, см^3 частицы; ρ – плотность двуводного гипса, г/см^3, равная ρ = 2,2–2,4, в среднем 2,3 г/см^3 [1].

Толщина слоя воды на частице двуводного гипса:

$$\delta_в = \frac{B - B_{хс}}{S} = \frac{Г\times\left[B/Г - (B/Г)_{хс}\right]}{sГ} = \frac{\left[B/Г - (B/Г)_{хс}\right]}{s}, \quad (2)$$

где $Г$ – расход гипса; $B/Г$ и $(B/Г)_{ХС}$ – водогипсовое отношение по воде затворения и водогипсовое отношение, соответствующее химически связанной воде. Обычно применяют $B/Г \sim 0{,}6$. $(B/Г)_{хс}$ определяется из стехиометрии для получения двуводного гипса $CaSO_4\times 2H_2O$ из полуводного $CaSO_4\times 0{,}5H_2O$ с учетом их молекулярных масс:

$$M_{CaSO4\times 0,5H2O} = 40+32+16\times 4+0{,}5\times 18 = 145 \text{ г-моль};$$
$$M_{CaSO4\times 0,5H2O} = 40+32+16\times 4+2\times 18 = 172 \text{ г-моль}.$$

При доле химически связанной воды $(B/Г)_{хс}$ = (172–145)/172 = 0,16,

$$\delta_в = \frac{\left[B/Г - (B/Г)_{хс}\right]}{s} = \frac{0{,}6 - 0{,}16}{1{,}09\times 10^4} = 0{,}4\times 10^{-4} см = 0{,}4 мкм = 4000 \text{ Å}.$$

Как видим, толщина пленки воды весьма значительная, намного превышающая реальную толщину ДЭС. Однако, удельная поверхность гелевых частиц (средний размер 570 Å = 5,7·10^{-6} см), принимая их кубической формы, равна:

$$s = \frac{s}{v\rho} = \frac{6b^2}{b^3\rho} = \frac{6}{b\rho} = \frac{6}{5{,}7\times10^{-6}\times2{,}3} = 0{,}46\times10^6\left[1/(см\times г/см^3) = см^2/г\right] \quad (3)$$

Отсюда:

$$\delta_в = \frac{0{,}6-0{,}16}{0{,}46\times10^6} = 0{,}96\times10^{-6}\,см = 96\ \text{Å},$$

что сопоставимо с толщиной ДЭС в разбавленном растворе.

Плотность затвердевшего гипсового камня 1200–1500 кг/м^3 = 1,2–1,5 г/см^3 [4], средняя 1,35 г/см^3. Отсюда пустотность *Пус* = (2,3–1,35)/2,3 = 0,41. С учетом этих данных толщина слоя воды может уменьшиться до:

$$\delta_в = \frac{0{,}6-0{,}16-0{,}41}{0{,}46\times10^6} = 0{,}065\times10^{-6}\,см = 6{,}5\ \text{Å}.$$

Следовательно, гелевые частицы двуводного гипса слипаются до образования общего слоя воды между ними толщиной в одну-две молекулы, в зависимости от водогипсового отношения *В*/*Г*. Соответственно, доля воды в гипсе, не связанной химически (0,44), является физико-химически связанной и свободной (преобладает), заполняющей пустоты в нем. Исходя из этого и схем образования водородной связи между смежными слоями, представим контакт между частицами (слоями) двуводного гипса схемой, приведенной на рис. 3.

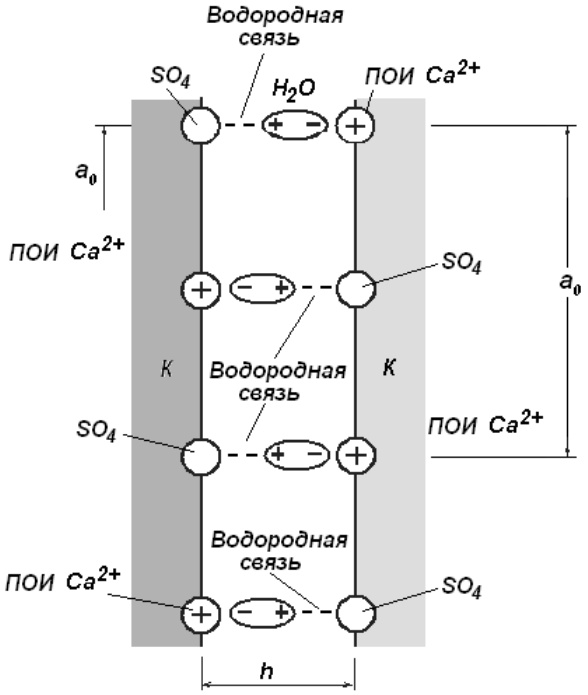


Рис. 3. Схема контакта между частицами (слоями) двуводного гипса

При разрыве водородной связи ее энергия переходит в работу, равную произведению силы связи на ее длину, или расстояние между двумя молекулами воды ($2{,}8\times10^{-10}$ м = 2,8 Å). Отсюда сила одной в одородной связи равна:

$$F_{вс} = U_{вс}/d_{H_2O} = (0{,}333\times10^{-20})/(2{,}8\times10^{-10}) = 1{,}18\times10^{-10}\ [\text{Дж/м} = \text{Н}]. \quad (4)$$

Поскольку водородная связь между слоями возникает, как отмечалось, на ПОИ, их поверхностная концентрация составит при $a_0 = 96\times10^{-10}$ м, соответствующем $\psi_{эп}^{\,0} = 0{,}1$ В [1]:

$$n_{вс} = 1/(a_0)^2 = 1/(96^2 \times 10^{-20}) = 1{,}08 \times 10^{16}. \quad (5)$$

Прочность при растяжении контакта, определится выражением и состьавит

$$R_p = 2 f_{вс} n_{вс} = 2 \times 1{,}18 \times 10^{-10} \times 1{,}08 \times 10^{16} = 3{,}89 \times 10^6 \text{ Н/м}^2 = 3{,}89 \text{ МПа}, \quad (6)$$

где 2 – две водородных связи на каждом ПОИ.

Минимальая пустотность *Пус* = (2,2 – 1,5)/2,2 = 0,31. Соответственно, максимальная прочность при растяжении составит 3,89×(1–0,31) = 2,7 МПа, а при сжатии, примерно 27 МПа, что соответствует максимальной прочности гипса марки Г-25 (25 МПа) [5].

Механизм водостойкости и потери прочности при водонасыщении двуводного гипса

Разрыв и набухание торцевых контактов между блоками кристаллогидратов

Как показали электронно-микроскопические исследования, блоки кристаллогидратов покрыты адагулированными на них гелевыми частицами. Прочность связи таких частиц с торцевой гранью блока обусловлена прочными единичными контактами между противоположно заряженными ПОИ Ca^{2+} на поверхности частиц и SO_4^{2-} на торцевых гранях блоков. Прочность связи частиц с продольной гранью, имеющей одноименный с ней поверхностный заряд, обусловлена относительно слабой водородной связью молекулы воды, соединяющие ПОИ Ca^{2+} на поверхности продольной грани блока с кислородом групп SO_4 частицы геля.

Основным движущим фактором разрыва связей между блоками кристаллогидратов, а также гелевых частиц с блоками является энергия гидратации ПОИ на поверхности частиц и блоков. В [6] выведено уравнение для электроповерхностной составляющей расклинивающего давления между частицами с одноименными электроповерхностными потенциалами и зарядами. Представление о таком давлении дает схема рис. 4. Согласно этой схеме при контакте с водой наружной торцевой грани блока кристаллогидрата с прочно связанными с ней гелевыми частицами (рис. 4 *а*) или наружной гелевой частицы на поверхности блока (рис. 4 *б*) возникает ДЭС равновесной толщины δ_0. В то время в контактах между частицами и в торцевом контакте между блоками прослойки воды остаются мономолекулярными.

Поверхностная гидратация ПОИ в ДЭС со стороны воды обусловливает одностороннее возникновение электроповерхностного давления, в то время как в контактах между частицами и блоками гидратация ПОИ отсутствует и, соответственно, электроповерхностное давление не возникает. Разность этих давлений стремится разорвать эти контакты. Энергию разрыва $U_{разр}^{г}$ можно выразить через произведение половины энергии гидратации ПОИ на число ПОИ на боковых гранях блока:

$$U_{разр}^{г} = \frac{U_{г.и}}{2N_A} \times \frac{4b_{прод}^2}{a_0^2}, \quad (7)$$

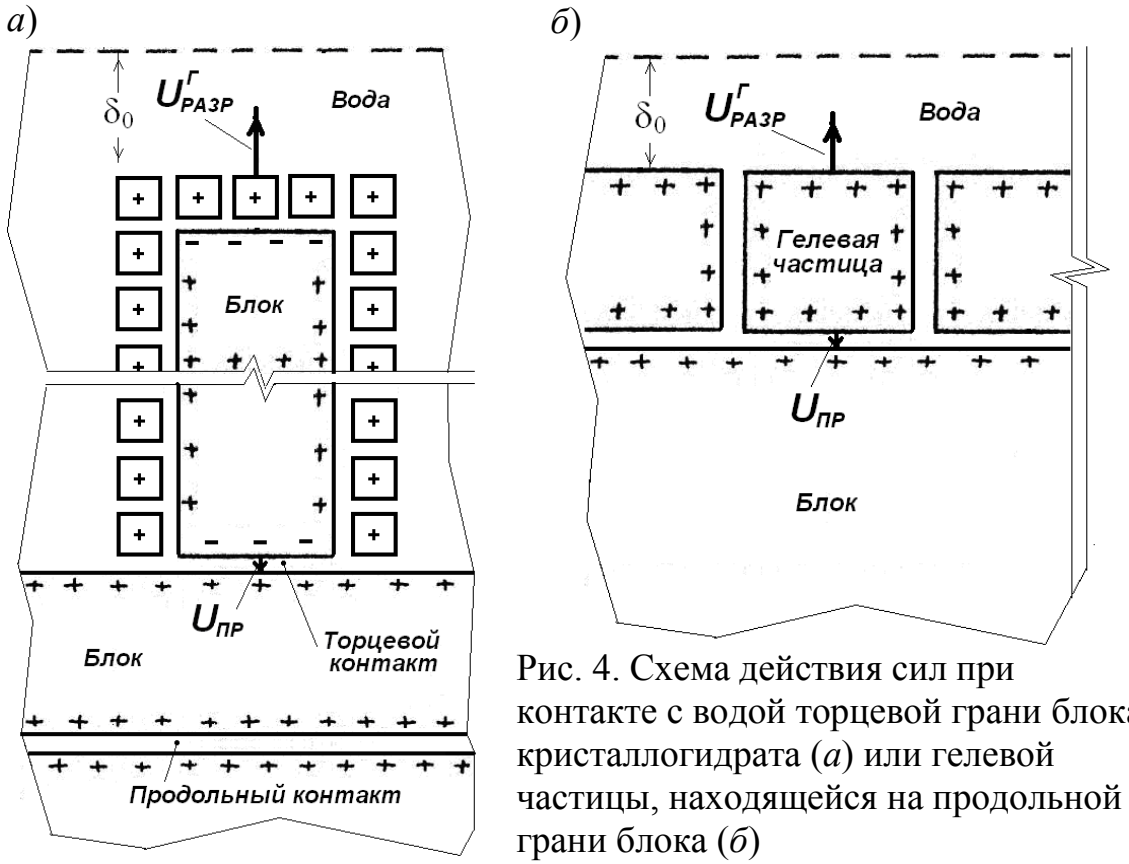


Рис. 4. Схема действия сил при контакте с водой торцевой грани блока кристаллогидрата (*а*) или гелевой частицы, находящейся на продольной грани блока (*б*)

Разрыву торцевого контакта препятствует притяжение между кристаллогидратами в этом контакте $U_{пр}$ (рис. 5). Как отмечалось, торцевой контакт обеспечивают единичные электрогетерогенные контакты с ион-ионным притяжением между ПОИ SO_4^{2-} и Ca^{2+} через молекулу воды. Энергия этого притяжения определяется выражением:

$$U_{пр} = \frac{z_{SO_4^{2-}} z_{Ca^{2+}} e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\delta_к} \times \frac{b_{пол}}{a_0^2}. \qquad (8)$$

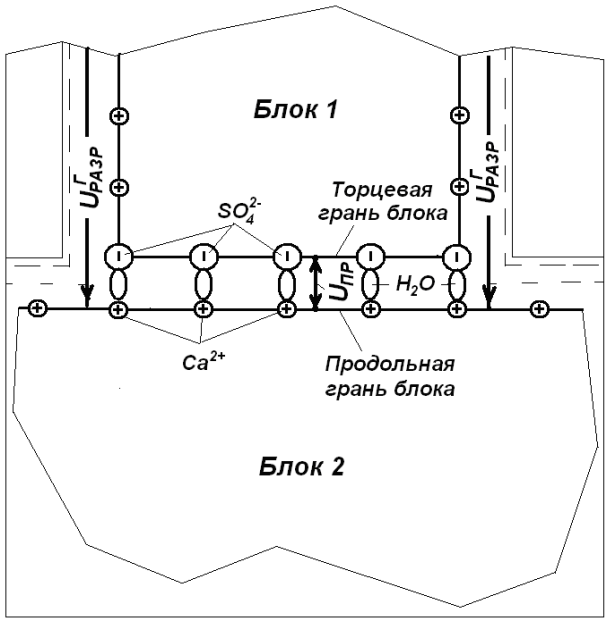


Рис. 5. Схема разрыва контакта между торцевой и продольной гранями блока (разрыва торцевого контакта)

Оценим величины указанных энергий, подставив в выражения (7) и (8) соответствующие данные:

$$U^{г}_{разр} = \frac{1561000}{2\times 6{,}02\times 10^{23}}\times 4\times \frac{\left(2{,}5\times 10^{-6}\right)^2}{\left(96\times 10^{-10}\right)^2} = 3{,}53\times 10^{-13}\left[\frac{Дж/моль}{1/моль}\times\frac{м^5}{м^2} = Дж\right];$$

$$U_{пр} = \frac{2\times 2\times 2{,}56\times 10^{-38}}{4\times 3{,}14\times 2{,}16\times 8{,}85\times 10^{-12}\times 6{,}96\times 10^{-10}} + \frac{2\times 1{,}6\times 10^{-19}\times 6{,}1\times 10^{-30}}{4\times 3{,}14\times 1\times 8{,}85\times 10^{-12}\times 2{,}4^2\times 10^{-20}}\times$$

$$\times\frac{2{,}5\times 2\times 10^{-12}}{96^2\times 10^{-20}} = 0{,}5\times 10^{-13} << 3{,}53\times 10^{-13}\left[\frac{Кл\times Кл}{м} + \frac{Кл\times Кл\times м}{м^2} = Дж\right].$$

Т.о., при контакте гипсового камня $CaSO_4\times 2H_2O$ с водой одностороняя гидратация ПОИ торцевой грани блоков кристаллогидратов легко разрывает торцевые контакты между ними. Однако, они не разрываются полностью, увеличивается лишь расстояние между контактирующими поверхностями с сохранением водородной связи.

Отрыв гелевых частиц от продольной грани блоков кристаллогидратов и разрыв контактов между их продольными гранями

Одиночные гелевые частицы находятся на поверхности блоков кристаллогидратов, а также между ними, формируя контакты между их продольными гранями и образуя так называемые параллельные сростки (рис. 6).

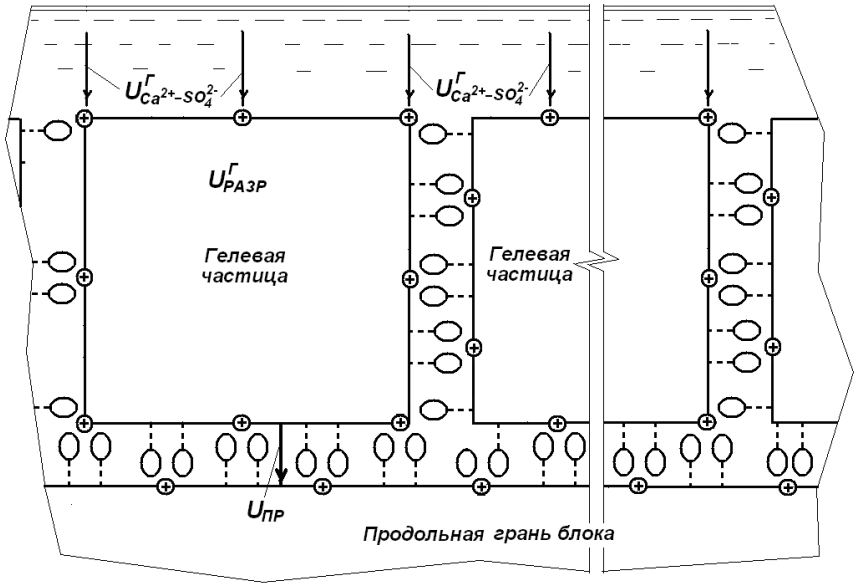


Рис. 6. Схема разрыва контакта между продольными гранями блока (продольного контакта)

Вода адсорбируется поверхностными гелевыми частицами наружных блоков. Возникающая гидратация ПОИ этих частиц приводит к возникновению электроповерхностного давления, которое передается на поверхность блока и стремится разорвать контакт между его продольной гранью и частицей геля. Энергия электроповерхностной гидратации каждой такой частицы и энергия притяжения между гелевой частицей и продольной гранью блока определятся выражениями, соответственно:

$$U^{г}_{разр} = \frac{U_{г.ч}}{2N_A}\times\frac{b^2_{гел}}{a_0^2} = \frac{1561000}{2\times 6{,}02\times 10^{23}}\times\frac{(470\times 10^{-10})^2}{(96\times 10^{-10})^2} = 3{,}12\times 10^{-17}\,Дж; \qquad (9)$$

$$U_{пр} = \frac{2 \times 2U_{вс}}{N_A} \times \frac{b_{гел}^2}{a_0^2} \times 96 \times 10^{-10} = \frac{2 \times 2 \times 20000}{6{,}02 \times 10^{23}} \times \frac{(470 \times 10^{-10})^2}{(96 \times 10^{-10})^2} = \\ = 0{,}319 \times 10^{-17} < 3{,}12 \times 10^{-17}\ Дж. \quad (10)$$

Как видим, одностороняя поверхностная гидратация частиц геля легко отрывает их от продольной грани блоков кристаллогидратов, после чего вода проникает под частицы к поверхности блока. При этом контакт между частицами и поверхностью блока не теряется, он лишь растягивается и продолжает осуществляться через водородные связи между молекулами воды, однонаправленными под влиянием поля ПОИ. Разрыв контакта и проникание таким образом воды под гелевые частицы приводит к возникновению односторонней гидратации ПОИ на продольной грани блока кристаллогидратов и разрыву контакта между блоками кристаллогидратов под поверхностью гипсового камня. Затем проникание воды и разрыв контактов углубляются. Соответственно, происходит некоторое набухание, увеличивается деформативность и уменьшается прочность гипсового камня.

Отрыв реберных гелевых частиц от блоков кристаллогидратов

После разрыва торцевых контактов и доступа воды непосредственно к поверхности блоков кристаллогидратов создаются условия для отрыва частиц геля, слагающих эти блоки. При этом отрываются в основном торцевые и угловые реберные частицы, где силы их связи с блоком наименьшие. Энергию отрыва торцевой гелевой частицы можно описать по [7]:

$$U_{отр}^{эп} = \frac{U_г^в}{2N_A} \times N_{пои}, \quad (11)$$

где $N_{пои}$ – количество ПОИ на торцевой грани частицы.

Эта энергия переходит в работу отрыва гелевой частицы от блока кристаллогидрата:

$$A_{отр}^{эп} = F_{отр} h. \quad (12)$$

В равновесном состоянии

$$\frac{U_г^в}{2N_A} \times N_{ПОИ} = F_{отр} h, , \quad (13)$$

откуда

$$F_{отр} = \frac{U_г^в}{2N_A h} \times N_{ПОИ} \quad (14)$$

Величина $N_{ПОИ}$ определяется следующим образом:

$$N_{ПОИ} = \frac{b_{час}^2}{a_0^2} = \frac{580^2 \times 10^{-20}}{96^2 \times 10^{-20}} = 36 \left[\frac{м^2}{м^2} = шт. \right]. \quad (15)$$

Подставим это и остальные значения в (14):

$$F_{отр} = \frac{1561000}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 3{,}77 \times 10^{-10}} \times 36 = 1{,}24 \times 10^{-7} \left[\frac{Дж / моль}{(1 / моль) \times м} = Н \right]$$

Давление (напряжение) отрыва:

$$P_{отр} = \frac{F_{отр}}{S_{отр}} = \frac{F_{отр}}{b_{час}^2} = \frac{1{,}24 \times 10^{-7}}{480^2 \times 10^{-20}} = 5{,}38 \times 10^7 \, Н/м^2 = 53{,}8 МПа, \qquad (16)$$

что значительно превышает прочность гипса при растяжении (около 2,5 МПа), обусловливает отрыв ребрных частиц геля из непосредственного контакта с блоком, однако, как и в предыдущем случае, контакт полностью не исчезает, он лишь значительно ослабевает. Подобным образом происходит последовательный отрыв остальных частиц блока и, как результат, набухание последнего. При постоянном омывании водой гипсовой поверхности такие частицы будут последовательно отрываться и уноситься потоком воды.

Растворение гелевых частиц двуводного гипса

Энергия притяжения между ионами в молекуле обусловлена контактом $Ca^{2+}–H_2O–SO_4{}^{2-}$:

$$u_{пр} = \frac{z_{Ca^{2+}} z_{SO_4^{2-}} e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\delta}. \qquad (17)$$

При подстановке δ = 5,56 Å, валентностей ПОИ Ca^{2+} и $SO_4{}^{2-}$, а также e = $1{,}6 \times 10^{-19}$ Кл и $\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}$ эта энергия равна:

$$u_{пр} = \frac{2 \times 2 \times 1{,}6^2 \times 10^{-38}}{4 \times 3{,}14 \times 1 \times 8{,}85 \times 10^{-12} \times 5{,}56 \times 10^{-100}} = 1{,}66 \times 10^{-18} \left[\frac{Кл^2}{м} = Дж \right].$$

Притяжению ионов препятствует половина энергии их гидратации [7]. При растворимости 2 г/л, концентрация молекул (ионов) в растворе равна:

$$n = \frac{2}{172} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 7 \times 10^{21} \left[\frac{г/л}{г/моль} \times \frac{1}{л} = 1/л \right] = 7 \times 10^{18} 1/см^3.$$

Среднее расстояние между ионами:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = \sqrt[3]{\frac{1}{7 \times 10^{18}}} = 0{,}52 \times 10^{-6} см = 52 \text{ Å}.$$

Это расстояние соответствует насыщенному раствору и, следовательно, полной энергии гидратации ионов Ca^{2+} и $SO_4{}^{2-}$ в расчете на 1 моль [8]

$$U^{г}_{Ca^{2+},SO_4^{2-}} = (1{,}561 + 1{,}042) \times 10^6 = 2{,}603 \times 10^6 \, Дж/моль.$$

Соответственно, полная энергия гидратации 2 ионов:

$$u^{г}_{Ca^{2+},SO_4^{2-}} = \frac{2{,}603 \times 10^6}{6{,}02 \times 10^{23}} = 4{,}32 \times 10^{-18} \left[\frac{Дж/моль}{1/моль} = Дж \right].$$

Энергии гидратации ионов в молекуле уменьшается вдвое: $u_{мол}{}^{г} = 2{,}16 \times 10^{-18}$ Дж.

При пересыщении раствора расстояние между ионами δ уменьшается, соответственно, уменьшается количество молекул в электрическом поле действия иона и, следовательно, энергия гидратации. Энергия гидратации ионов обусловлена их ион-дипольным взаимодействием, которое можно выразить формулой:

$$u_u^{\varepsilon} = E\mu N_в = \frac{ze}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\delta^2} \times \frac{\frac{4}{3}\pi \times (\delta/2)^3}{d_в^3} = \frac{ze\delta}{24\varepsilon\varepsilon_0 d_в^3}. \quad (18)$$

Согласно этому выражению, энергия гидратации линейна расстоянию между ионами δ. Обозначая расстояние между ионами в насыщенном растворе δ_0, чему, как указывалось, соответствует полная энергия его гидратации U_u^{ε}, представим выражение для энергии гидратации иона в пересыщенном растворе:

$$u_{пр} = u_u^{\varepsilon}\delta / \delta_{нас}, \quad (19)$$

или: $$1{,}66\times10^{-18} = 2{,}16\times10^{-18}\times\delta / \delta_{нас},$$

(20)

Из этого уравнения вытекает уравнение равновесного расстояния между ионам:

$$\delta = \frac{1{,}66\times10^{-18}}{2{,}16\times10^{-18}} \times \delta_{нас} = 0{,}769\delta_{нас}, \quad (21)$$

откуда $\delta = 0{,}769\times52 = 40$ Å $= 40\times10^{-10}$ м.

Это же расстояние между ионами в зависимости от степени пересыщения c можно определить из выражений:

$$n = 7\times10^{18}\times c \ 1/см^3, \quad (22)$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{1}{nc}} = \sqrt[3]{\frac{1}{7\times10^{18}\times c}} = 0{,}52\times10^{-6}\times\frac{1}{\sqrt[3]{c}} \text{ Å}. \quad (23)$$

Составим равенство, из которого определим c:

$$0{,}52\times10^{-6}\times\frac{1}{\sqrt[3]{c}} = 40\times10^{-8}; \quad (24)$$

$$\sqrt[3]{c} = \frac{0{,}52\times10^{-6}}{40\times10^{-8}} = 1{,}3; \quad c = 1{,}3^3 = 2{,}2. \quad (25)$$

Таким образом, при степени пересыщения раствора менее c = 2,2, вызванной попаданием воды в гипс, молекула двуводного гипса становится неустойчивой, связь между ионами исчезает. При этом односторонне гидратированная реберная молекула отрывается при толщине слоя воды на поверхности гипса более 40 Å, что приведет к растворению частицы.

Пути направленного повышения водостойкости и прочности гипса

Установлено, что основной причиной низких прочности и водостойкости гипсового камня являются контакты с водородными связями и проникаемость для воды продольных граней кристаллогидратов. Отсюда вытекают следующие возможные пути увеличения прочности и водостойкости двуводного гипса:

- введение в систему в оптимальных количествах добавок с определенными величинами и знаками электроповерхностных потенциалов, которые обусловливают возникновение в определенном количестве отрицательно заряженных гелевых частиц, что, в свою очередь, обусловит возникновение водостойких электрогетерогенных контактов этих частиц с продольными гранями блоков кристаллогидратов. Уменьшение размеров этих отрицательно заряженных частиц до ~130 Å обеспечит их проникание в поверхностные слои

продольных граней блоков, уменьшение проникаемости воды через них и дополнительное увеличение водостойкости гипса;
- введение в систему оптимальном количестве добавок, обусловливающих возникновение высокодисперсных отрицательно заряженных гелевых частиц, блокирующих ПОИ на продольных гранях блоков кристаллогидратов;
- введение в систему различных веществ, в том числе полимерных и серы, блокирующих ПОИ на продольных гранях блоков кристаллогидратов;
- введение в систему растворов солей, содержащих катионы Ca^{2+}, достраивающие решетку гипса на продольных гранях блоков, увеличивающие этим абсолютную величину их электроповерхностного потенциала и прочность существующих и вновь создаваемых электрогетерогенных контактов;
- введение в систему растворов солей, содержащих анионы SO_4^{2-}, достраивающие решетку гипса на поперечных гранях блоков, увеличивающие этим также абсолютную величину их электроповерхностного потенциала и прочность существующих и вновь созданных электрогетерогенных контактов;
- введение добавок-суперпластификаторов (в оптимальном количестве), уменьшающих содержание воды в гипсе (или его композициях) и обусловливающих возникновение контактов между продольными гранями блоков двуводного гипса, или так называемых параллельных сростков.

Литература

[1] Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / Под общ.ред. А.В.Ферронской. – Москва: АСВ, 2004. – 488 с.

[2] Mandal, P.K. Anion water in gypsum ($CaSO_4 \times 2H_2O$) and hemihydrate ($CaSO_4 \times 1/2H_2O$) / Mandal, Pradip K., Mandal, Tanuj K. // Cement and Concrete Research. – 2002. – No32. – P.313–316.

[3] Плугин, А.Н. Механизм структурообразования и дегидратации гипсовых вяжущих / А.Н.Плугин, Х.-Б.Фишер, А.А.Плугин, К.А.Рапина // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2010. – Вип.115. – С.5–22.

[4] О гипсе – пазогребневые плиты ПГП, пазогребневые гипсовые плиты… [Электронный ресурс] // Режим доступа: www.gips-alebastr.ucoz.ru/index/about_the...

[5] Гипсовые и ангидритовые вяжущие вещества: Справочник строителя… [Электронный ресурс] // Режим доступа: www.baurum.ru/_library/%3Fcat%3Dair_k...

[6] Плугин, А.Н. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А.Н.Плугин, А.А.Плугин // Строительные материалы. – 2007. – №7(631). – С.68–71.

[7] Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс… докт. хим. наук. – Киев: ИКХХВ, 1989. – 282 с.

[8] Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов. – Москва: Химия, 1976. – 488 с.

Authors

Arkadiy N. Plugin, Prof, DSc, Ukrainian State Academy of Railway Transport

Feyerbakh Sq. 7, Kharkiv 61050, Ukraine; plugin_an@kart.edu.ua

Andriy A. Plugin, Prof, DSc, Ukrainian State Academy of Railway Transport
Feyerbakh Sq. 7, Kharkiv 61050, Ukraine; plugin_aa@kart.edu.ua

Yuriy G. Gasan, Prof, Dr, Kiiv National University of Building and Architecture
Povitroflotsky Avenue 31, Kiiv 03680, Ukraine

Hans-Bertram Fisher, Dr-Ing, Prof.e.h., F.A.Finger - Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 11, D-99421 Weimar; hans-bertram.fischer@uni-weimar.de

Oleksiy A. Plugin, Dr, Docent, Ukrainian State Academy of Railway Transport
Feyerbakh Sq. 7, Kharkiv 61050, Ukraine; plugin07@rambler.ru

Г.И. Яковлев, И.С. Полянских, А.Ф. Гордина, О.В. Изряднова

Модификация гипсовых вяжущих углеродными нанотрубками

Для решения актуальных задач энерго- и ресурсосбережения необходимо развитие безклинкерных вяжущих, отличающихся малой энергоемкостью при производстве. К таким материалам относятся вяжущие на основе сульфата кальция, которые могут снизить общую долю потребления клинкерных вяжущих.
Разработка эффективных гипсовых и ангидритовых материалов невозможна без модификации их свойств (водостойкости, прочности и т.д.). Свойства гипсовых материалов во многом определяются состоянием и структурой матрицы. Различные добавки существенно влияют на протекание реакции гидратации и формирование структуры минеральных вяжущих, под их воздействием изменяется размер и морфология кристаллов, состояние межфазной поверхности, пористость и т.д. /1-3/. Эффективно использование в качестве добавок нанодисперсных компонентов, например углеродных наноструктур, введение которых приводит к значительным преобразованиям в структуре /4/.
Добавки с нанометровым размером частиц обладают высокой поверхностной энергией и химической активностью, за счет которых оказывают существенное влияние на формирование структуры граничных слоев минеральных матриц /5/. При использовании добавок на основе углеродных нанотрубок в силикатных матрицах изменяется морфология кристаллогидратных новообразований с формированием гидросиликатов кальция повышенной основности /6,7/.
Целью данной работы являлось изучение влияния углеродных наноструктур на структуру и свойства гипсовых вяжущих.
В качестве вяжущего использовался гипс нормально твердеющий средней степени помола марки Г-4 предприятия ООО «Прикамская гипсовая компания» (г. Пермь), соответствующий ГОСТ 125-79. В качестве наноструктур были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) на основе «Masterbatch CW2-45» французской корпорации «Аркема», вводимые в виде дисперсии. Добавка представляет диспергированную смесь углеродных нанотрубок (УНТ) в среде карбоксилметилцеллюлозы, содержащей 45 % многослойных углеродных нанотрубок. «Masterbatch CW2-45» при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров.
Готовая дисперсия углеродных нанотрубок смешивалась с водой затворения и вводилась в гипсовое вяжущее. Оптимальное количество воды было принято от массы вяжущего с целью получения гипсового теста нормальной густоты. Концентрация добавки изменялась в пределах 0,001 до 0,01%. Перемешивание компонентов проводилось вручную в течение 2-2,5 минут.
Для приготовления гипсовых образцов использовались стандартные стальные формы с размерами 40×40×160 мм. Образцы выдерживались в формах в течение 20-30 минут с последующим проведением механических испытаний на прочность.

Образцы хранились при температуре Т = 20 °С в течение 28 дней в условиях нормальной влажности.

Микроструктура образцов была исследована с использованием микроскопа JSM 7500 F фирмы «JEOL» с использованием ускоряющего напряжения 4 кВ и максимальным увеличением до 20000 раз. ДСК и ТГ анализы проводились на дериватографе TGA/DSC-1 фирмы Mettler Toledo . Максимальная температура, до который был нагрет образец составила 1100 °С, скорость нагревания образца - 10 °С/мин.

На рисунке 1 представлены результаты механических испытаний гипсового вяжущего с добавлением углеродных нанотрубок в количестве от 0 до 0,01 % через 7,14 и 28 дней. Анализ результатов механических испытаний показал, что введение нанодобавки в количестве до 0,001 % способствует повышению прочности на сжатие до 80 %, но при дальнейшем повышении концентрации наблюдается постепенное снижение механических показателей гипсового вяжущего. Нанотрубки, обладая высокой поверхностной энергией, играют роль центров кристаллизации, по поверхности которых происходит интенсивная кристаллизация новообразований /8/. Но при превышении оптимального значения нанотрубок (больше 0,001 %) наблюдается постепенное падение прочности, что связано с дефицитом вяжущего в граничных слоях и формированием структуры повышенной пористости.

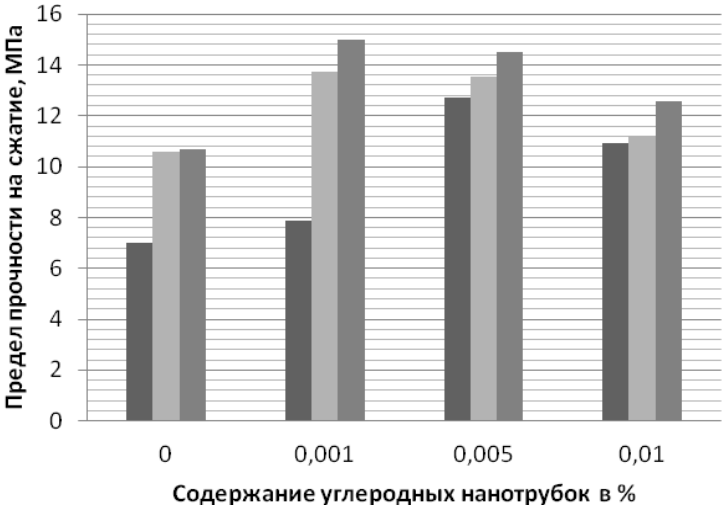


Рис. 1. Прочность гипсовой матрицы с добавлением многослойных углеродных нанотрубок

Образцы гипсовых композиций исследовались с применением дифференциально-сканирующей калориметрии.

На дериватограммах (рис. 2) образцов можно увидеть двойной эндотермический эффект в интервале температур от 100 до 200 °С, отвечающий за удаление кристаллизационной воды, экзотермический эффект при 350-400 °С, связанный с перестройкой кристаллической решетки ангидрита и эндотермический пик при температурах 700-800 °С, отвечающий за разложение карбоната кальция.

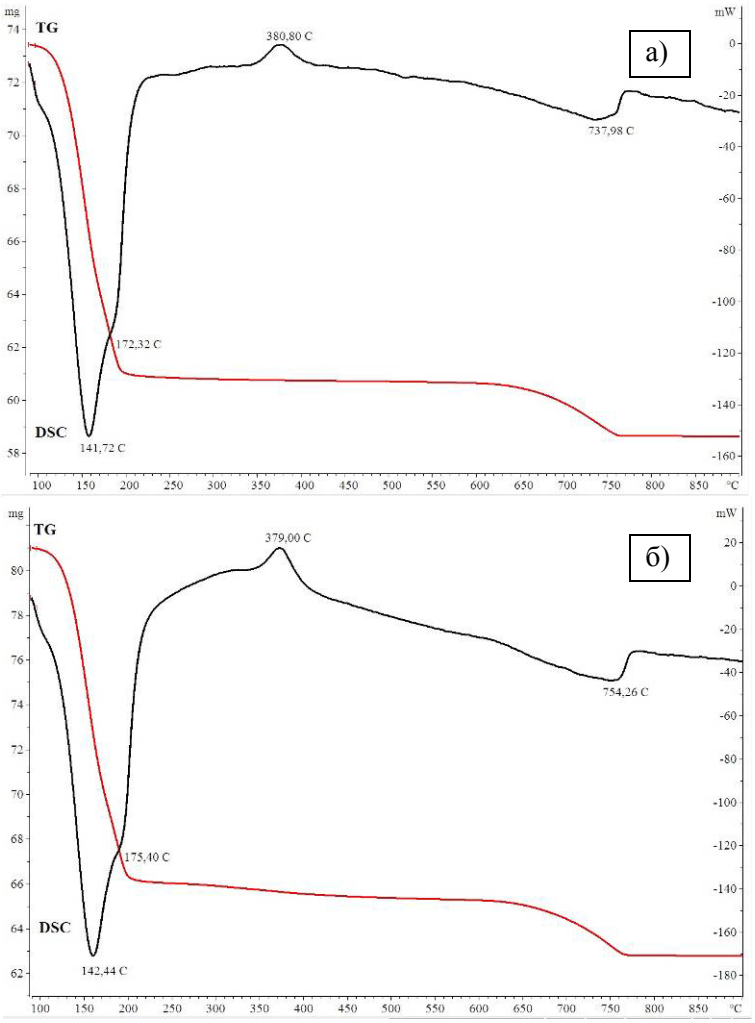


Рис. 2.

Дериватограмма гипсовой матрицы:
(а) – контрольный образец,
(б) – образец с введением 0,001 % углеродных нанотрубок

На спектрах образца с добавками происходит смещение температурного эффекта в сторону меньших температур и увеличивается интенсивность пика, связанного с перестройкой ангидрита, что говорит о большем содержании двуводного гипса. Так же это подтверждает общая потеря массы образцов, для гипса она составила 19,5 %, при добавлении МУНТ – 21,5 %.

Для выявления изменений в морфологии, размере кристаллов и пористости проводился микроструктурный анализ.

Микроструктурный анализ образцов без добавок МУНТ показал (рис. 3а), что формируется неупорядоченная структура призматических и пластинчатых кристаллов, длиной до 15 □ м, достигающие в поперечнике 1-2 □ м. В этом случае образуется структура с меньшим количеством контактов между кристаллами, которая приводит к снижению механической прочности образцов. В гипсовой матрице с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 3б) формируется однородная структура с более крупными кристаллами (длиной до 20 □ м), что приводит к увеличению площади межфазной поверхности, снижению пористости и повышению физико-механических показателей.

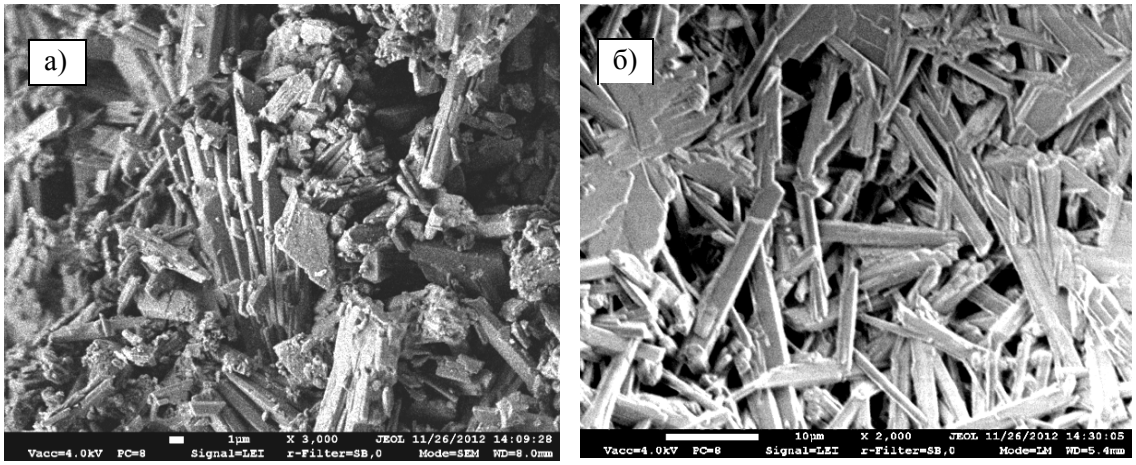


Рис. 3. Микроструктура гипсовой матрицы: (а) – без добавок, (б) – с углеродными нанотрубками

Углеродные наноструктуры выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование упорядоченной структуры с блочной упаковкой кристаллов с увеличением плотности межфазной поверхности, в результате чего достигается повышение физико-механических показателей гипсовой матрицы до 80 % при оптимальном содержании добавки 0,001 %.

Заключение

Таким образом оптимальное содержание углеродных нанотрубок в гипсовых композициях составляет 0,001% от массы вяжущего. Модификация гипсовых вяжущих углеродными нанотрубками позволяет повысить прочность гипсового камня до 80 %. Углеродные наноструктуры стимулируют кристаллизации новообразований на основе водного сульфата кальция, формируя морфологию кристаллогидратов повышенной плотности.

Литература

/1/ Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. – М.: Издательство АСВ, 2004 – 488 с.

/2/ Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография // под общей редакцией А.Ф. Бурьянова – М.: Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.

/3/ Волженский А.В., Роговой В.И., Стамбулко В.И. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие. М.: Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. 168 с.

/4/ Gordina A.F., Tokarev Ju.V., Jakovlev G.I., Kerene Ja., Sychugov S.V., Ali El Sayed Mohamed Evaluation of the Influence of Ultradisperse Dust and Carbon Nanostructures on the Structure and Properties of Gypsum Binders // Procedia

Engineering Modern Building Materials, Structures and Techniques. № 57. 2013. P. 334-342.
/5/ Hela, R., Marsalova, J., 2010. “Possibilities of nanotechnology in concrete”, in Proc. of the II International Conference “Nanotechnology for green and sustainable construction”, 14-17 March 2010, Cairo, Egypt, 8–15.
/6/ Яковлев Г.И., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д. Р., Пудов И.А. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на структуру силикатного газобетона автоклавного твердения // Интеллектуальные системы в производстве. 2012. №2. / Нанотехнологии. С. 180–186.
/7/ Шайбадуллина А.В., Яковлев Г.И., Бурдин В.С. Отделочная фасадная композиция, модифицированная углеродная углеродными нанотрубками, для защиты от электромагнитных полей // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 41-44.
/8/ Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.

Проф., д.т.н. Григорий Яковлев;
доцент, к.т.н. Ирина Полянских;
аспирант Анастасия Гордина;
аспирант Олеся Изряднова
Ижевский государственный
технический университет имени
М.Т. Калашникова
Студенческая, 7

426069, Ижевск, Россия
Авторы:

Imangulov R. L., Aidabulov R.D., Sarsenbayev B.K.,Fischer H.-B., Aimenov Z.T., Sarsenbayev, N.B. – Schymkent

ANHYDRITE DEPOSIT BAGANALY AND ITS DEVELOPMENT PROSPECTS.

As practice shows modern construction is unthinkable without use of new materials obtained on the basis of local natural resources , which allow products featuring low cost and stable mechanical properties. Currently, many housing program can not be realized because of high cost of technology, materials and high cost of large industrial units producing these materials. In this regard, construction issues we must adhere to the ideology of maximizing use of local raw materials to reduce the cost of construction.

Relatively new to use, but designed for a long time building material anhydrite binders [1] produced by high-temperature calcination, anthropogenic and natural origin. Characteristic features of products obtained on the basis of this building material increased strength, high adhesion to concrete base, environmental friendliness, etc. At the moment Europe is actively using this material for production of self-leveling floors, but this is largely anhydrite obtained by artificial means, which greatly increases the cost of products based on it. In the CIS countries due to the lack of existing technologies and high-quality natural anhydrite located at mining anhydrite is not applicable .

LLP " AsylTas Alliance " formed to develop the field Baganaly, reserves and quality of gypsum and anhydrite is one of the largest in Kazakhstan. Anhydrite is developed on an industrial scale. It is unique to the market for the product and the former CIS. Products manufactured at its basis, has improved quality, such as white materials (for plasters and fillers), strength (for leveling floors), smooth surfaces (not required additional plaster), possibility of using method of application of machine (for leveling floors and plaster).

According to its technical properties anhydrite binders occupy an intermediate position between these binders as Portland cement and stucco. Application [2] of binder in dry construction mixture promote to improvement of properties of compositions of dry mixes for cement, gypsum and lime.

In this regard, we have attempted to develop formulations of dry building mixtures based on natural anhydrite. To solve this problem it was necessary to first determine the properties of anhydrite deposits and pick up necessary Baganaly most common activators hardening. In the second phase studied properties of dry mortars. Issue which would significantly reduce the cost of getting high quality products.

The aim of work is to develop formulations of dry building mixtures based on natural anhydrite with improved performance for manual and mechanized production finishing.

The work is astringent anhydrite deposits Baganaly Republic of Kazakhstan .

Feature anhydrite shown in Table 1.

Table 1. Feature anhydrite

№	Name	Contents of dehydrate, %	Fineness (sieve residue number 008),%	Crystal water after hydration,%		
				3 days, MPa	7 days, MPa	28 days, MPa
1	Anhydrite	2,3	less than 1%	9,8	12,4	16
2	Anhydrite+K_2SO_4	-	-	14,3	15,9	18

For activation of hydration anhydrite binder unused aqueous kalium sulfate (25 g/l), water / solid ratio = 0.5. Thus, the results in Table 1 show that the anhydrite deposits Baganaly without activator on ordinary water after 3 days has a strength of up to 10 centipoise. Activation of kalium sulfate aqueous solution substantially increases the hydraulic activity anhydrite entire hydration step.

Conducted a literature review showed that activation of hydration of anhydrite may apply different additives. Research works under the guidance H.-B. Fisher, M. Mueller [3, 4] devoted to study anhydrite binders produced by different methods, in particular one of directions of this research is to obtain and optimization formulations binders based on natural anhydrite. In papers of P.P.Budnikov listed the information about various additives activating hardening natural anhydrite , it is noted that binder of natural anhydrite has Stretched terms of setting, and basic questions should be directed at reducing these duration. Quality of binding on correct choice of special additives activators hardening. Known [5] that the surface of natural anhydrite dominated acidic active sites, so the most expedient use as chemical activators alkaline additives.

In this paper, we studied the effect of different cements intensifying anhydrite deposits Baganaly.

The results in Table 2 show that the anhydrite binders differ significantly from gypsum and have higher fluidity. These properties allow the use of a liquid anhydrite floors.

Table 2. Determination of flowability

№	Name of samples	W/S	Blurred, mm
1.	Gypsum G6	0,65	180
2.	Anhydrite 100%	0,40 0,43	180 220
3.	Anhydrite 90% + PC M500 10%	0,40 0,43 0,46 0,49	175 200 220 230
4.	Anhydrite 80% +	0,42 0,43	182 192,5

	PC M500 20%	0,46	215

Determine tensile properties of anhydride with various additives present in Table 3 indicate that that without plasticizers anhydrite binders have low water requirements, which also allows the use of the material in the liquid self-leveling floors. The most effective is formulated with 20% of PC M500.

Table 3. Effect of number of additives on the strength of anhydrite

	Name of samples	W/S	Breaking point				
			On compression / bending, MPa				
			1 days	3 days	7 days	14 days	28 days
2.	Anhydrite 90%+PC M500 10%	0,28	1,0	6,32	8,49	12,2	12,3
3.	Anhydrite 90%+gypsum G5 10%	0,37	N.d.	0,65	2,4	3,2	3,0
4.	Anhydrite 90%+White C M500 10%	0,25	1,00	5,62	10,40	12,5	12,4
5.	Anhydrite 90%+$Ca(OH)_2$10%	0,23	0,55	2,26	4,38	9,31	10,9
6.	Anhydrite 90%+Дом шлак 10%	0,26	N.d.	0.47	1,8	2,5	2,8
7.	Anhydrite 90%+ Grounded gypsum 10%	0,26	N.d.	0,39	5,57	5,9	5,7
8.	Anhydrite 50%+ gypsum G5 50%	0,49	2,01	3,4	3,70	10,2	10,4
9.	Anhydrite 80%+PC M500 20%	0,28	2,39	15,2	16,8	20,0	19,8

Note: N.d. in the table means that the strength of small, not determined. At the last etapeizuchalis properties self-leveling floor with different amounts of additives

Table 4 Properties of number leveling floors.

#	Composition	W/S	Mobility by blurring ring Vick, mm	Breaking point			
				During compression, MPa			
				1 days, MPa	4 days, MPa	7 days, MPa	28 days, MPa
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	PC M500-20% Anhydrite -80% SikaViscocrete 225VP – 0,15 Vinnapas – 1% Denka CSA – 1%	0,22	260	2,52	8,90	15,6	20,3

1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
2	PC M500-20% Anhydrite -80% SikaViscocrete 225VP – 0,15 Vinnapas – 2% DenkaCSA – 2%	0,22	240	2,11	7,91	12,4	20,0
3	PC M500-20% Anhydrite -80% SikaViscocrete 225VP – 0,15 Vinnapas – 0.5% DenkaCSA – 0.5%	0,21	280	2,20	12,9	17,6	21,6
4	PC M500-30% Anhydrite -70% SikaViscocrete 225VP – 0,15 Vinnapas – 0.5% DenkaCSA – 0.5%	0,22	250	3,96	13,0	23,2	23,9
5	PC M500-20% Anhydrite -60% sand <063 – 20% SikaViscocrete 225VP – 0,15 Vinnapas – 0.5% DenkaCSA – 1%	0,22	270	0,71	4,39	11,0	16,8

Thus, the developed formulations self-leveling overshot based floor anhydrite binders with cement activator hardening. Except of selected compositions shpatlevanija and plastering walls and ceilings. All designs are implemented in production.

References:

1. Budnikov P.P., Zorin S.P. Anhydrite cement. State publishing literature on building materials Moscow, 1954.-P.92

2. Gainutdinov, Anatoly Kamilovich. Effective dry plaster and floor on the mixture of natural anhydrite binders: the dissertation ... candidate of technical sciences: 05.23.05 / Krascovo, 2007 195 p.

3. Shlenkin S.S. Anhydrite cement composite / S.S. Shlenkin, M.S. Harkavy, H.B. Fisher / / Proceedings of the 3rd Intern. nauch.tehn. conf. "Centrifugal equipment - high technology." - Minsk 2008. - P. 58-60.

4. Muller, M. Conductometric description of the processes of interaction of calcium sulphate with water / M. Muller, H.B. Fisher / / Gypsum, its research and application. Krascovo 2005. - P. 63-70.

5. Altykis M.G., On the mechanism of structural transformation of gypsum binders based on anhydrite $CaSO_4$ in the process of hardening / M.G. Altykis, M.I. Haliullsh, R.Z. Rakhimov / / Proceedings of the universities. Building. - 1996. - № 12. -C. 57-61.

Altynbekov K., Estemesov Z., Sarsebayev B., Altynbekova A., Fischer H.-B., Aimenov Z., - Almaty

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Казахский Национальный Медицинский Университет имени С.Д. Асфендиярова, ТОО «ЦеЛСИМ» г.Алматы

Актуальность. В настоящее время оказание стоматологической помощи в Казахстане развивается очень интенсивно. Во всех лечебных учреждениях по стоматологии при оказании ортопедической помощи широко применяется гипс в качестве вспомогательного материала. Потребность в стоматологическом гипсе в Казахстане составляет в среднем от 300-500 тонн в год, имеется тенденция его роста в 2-5 раза. На сегодняшний день, все стоматологические материалы, в том числе гипс, являются импортным товаром [1].

Между тем, получение стоматологического гипса можно было бы организовать в Казахстане из природных гипсовых камней страны, месторождение которых в республике встречается повсеместно. Для этого, во-первых, необходимо выявить потенциальные месторождения природных гипсовых камней в стране. Во-вторых, на их основе разработать технологию получения отечественного стоматологического гипса.

Разработка стоматологических материалов проводится на стыке наук, которые применяются на этапах их получения, а также, при изучении их технологических свойств. Основной задачей исследовательских работ является улучшение эксплуатационных качеств гипса. Прочность гипсовой модели достигает максимума при высушивании до постоянной массы в течение от 24-48 часов [2,3,4].

Цель работы. Исследовать изменения свойств гипсового вяжущего в зависимости от способа его получения.

Сырьевые материалы. В качестве исходных сырьевых материалов использован гипсовый камень Шертского, Богоналинского, Индерского и Чернореченского гипсовых месторождений Казахстана.

Методика исследований. Для проведения экспериментов, гипсовый камень был раздроблен и размолот в лабораторном оборудовании ТОО «ЦеЛСИМ». Помол гипсового камня производился в стержневой мельнице до тонкости помола 10-15 % на сите N=008. Полуводная модификация гипса была получена в лабораторном варочном котле и в лабораторном автоклаве. Обжиг исходного гипсового камня производился по режиму: подъем температуры со скоростью 50ºС за 30 минут, выдержка при максимальной температуре 1 и 2 часа. Автоклавная обработка исходного гипсового сырья производилась при давлении в автоклаве в 1,3 атм и выдержках 2, 3 и 6 часов. После автоклавной обработки готовый продукт сразу же высушивали в сушильном барабане при температурах 150-160°С в течение 4-5 часов, после чего готовый продукт подвергался помолу.

Для идентификации фазового состава гипсового сырьевого материала и полученного полуводного гипса использовались рентгеновская установка ДРОН-3М (Россия), поляризованный микроскоп МИН-8 (Россия) и дериватографическая установка МОМ-1500 (Венгрия). Физико-механические свойства гипсовых вяжущих определяли по методике ГОСТ (Р) 5188-2002 – «Гипсы стоматологические. Общие технические условия (Россия) [5,6,7] ».

Обсуждение результатов. Реакция, при которой гипс теряет 1,5 молекулы воды протекает по следующему уравнению:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

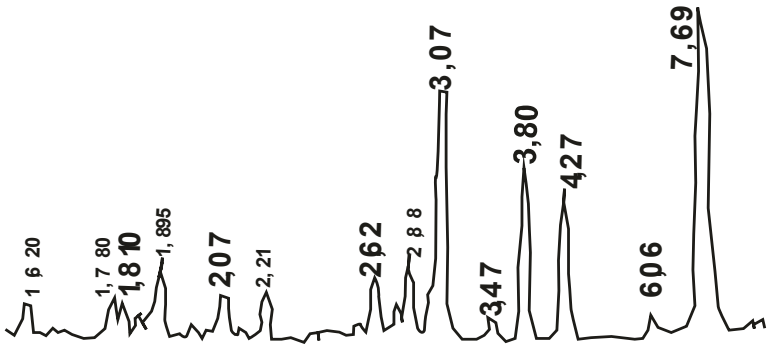
Теоретический состав полуводного гипса следующий: 38,63 % - CaO; 51,16 % - SO_3 и 6,21 % - H_2O.

При обжиге (варке) двуводного сульфата кальция в открытых аппаратах, окружающей средой является воздух с малой относительной влажностью и вода, которая выделяется из гипса в виде водяных паров. В открытых гипсоварочных котлах под воздействием пара происходит диспергирование частиц двуводного гипса и образуется полуводный гипс в виде β - модификации, который имеет вид волокон между отдельными кристаллами, внутри волокнистых кристаллов β - полугидрата на месте удаленной воды образуются пары. Это придает гипсу β - модификации высокую дисперсность. Кристаллы β- полугидрата мелкие, плохо выражены.

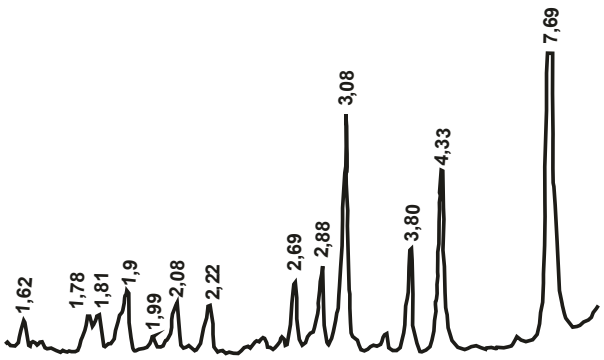
На РФА (рис.1; 1-5) видно, что начиная с температуры 75°С, появляется линия 6,02Å, которая указывает на присутствие полуводной модификации гипса. При 95°С увеличивается количество тонкодисперсных частиц гипса.

Из петрографических исследованиях – гипс при температуре 125°С и выдержке 3 часа характеризуется фазой с показателем преломления n =1,554, которая наблюдается в виде зерен, состоящих из большого количества мелких кристалликов, центральная часть некоторых зёрен представляет собой монолитный большой кристалл, двупреломление среднее при выдержке пробы гипса 5 часов и при температуре 125°С, показатель преломления n =1,554-1,560, зерна тонкодисперсные. Попадаются редкие, единичные кристаллики ангидрита (n = 1,680). При температуре 130°С и 5-ти часах выдержки дегидратированные зерна гипса имеют мутную поверхность, наблюдается процесс разрушения. Среди мелкозерной массы встречаются кристаллы в виде табличек размером до 0,02 мкм с n = 1,545 и средним двупреломлением. Наблюдается нерастворимый ангидрит с n_g =1,610 и n_p = 1,575, общее количество достигает 1-3 %. Размер кристаллов ромбической формы достигает 0,08 мкм. Количество примесей незначительно, до 1 % в виде карбонатов.

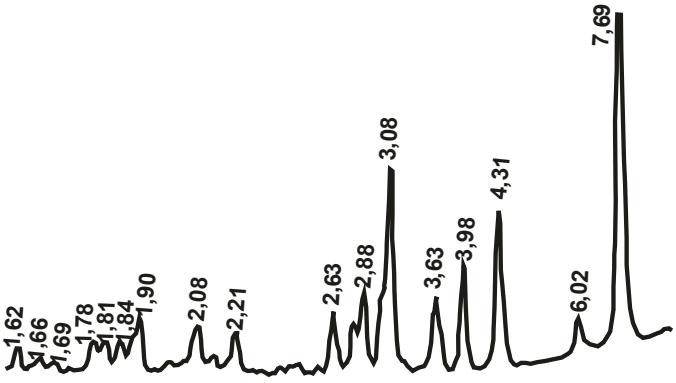
При выдержке 150°С в течение 5-ти часов основная масса представлена мутными зернами и мелкозернистой массой n = 1,540. Имеется ангидрит с n_g = 1,610 и n_p = 1,575. При увеличении продолжительности температурной выдержки количество ангидрита не увеличилось. На ДТА (рис.2; 1-5) фиксируется эндоэффект при ~ 200-220°С, характерные для диссоциации двуводного гипса.


1,6 20
1,7 80
1,8 10
1,895
2,07
2,21
2,62
2,8 8
3,07
3,47
3,80
4,27
6,06
7,69

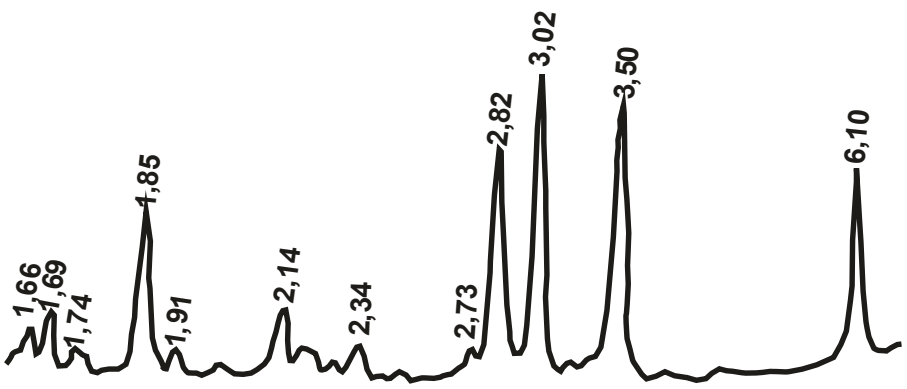
1


1,62
1,78
1,81
1,9
1,99
2,08
2,22
2,69
2,88
3,08
3,80
4,33
7,69

2


1,62
1,66
1,69
1,78
1,81
1,84
1,90
2,08
2,21
2,63
2,88
3,08
3,63
3,98
4,31
6,02
7,69

3


1,66
1,69
1,74
1,85
1,91
2,14
2,34
2,73
2,82
3,02
3,50
6,10

4

5

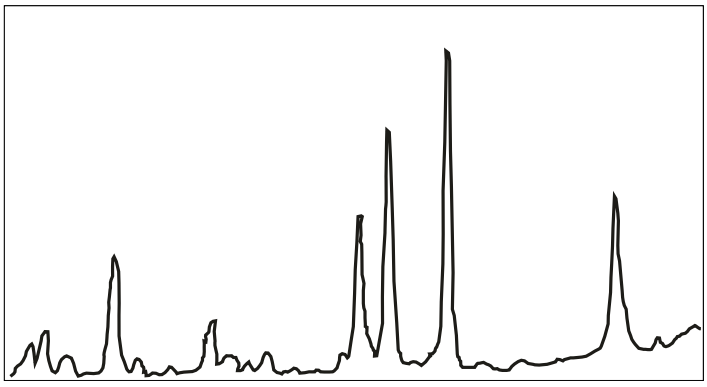
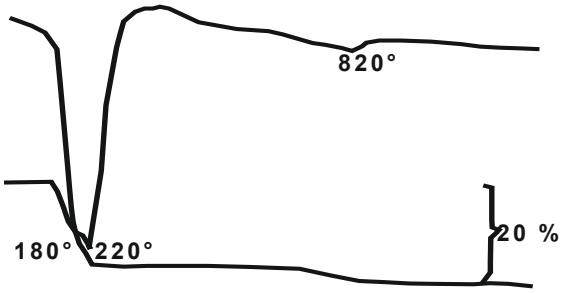
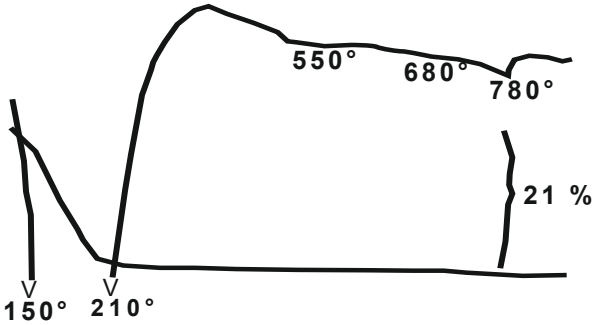


Рисунок 1 – Рентгенограммы исходного гипсового камня (1) и гипса, обработанного при температурах 55ºС (2), 75ºС (3), 125ºС (4) и 130ºС (5)

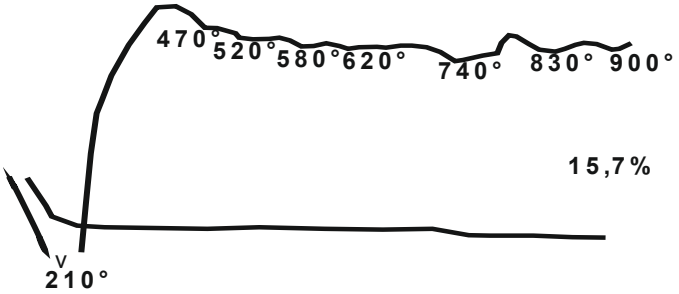
1

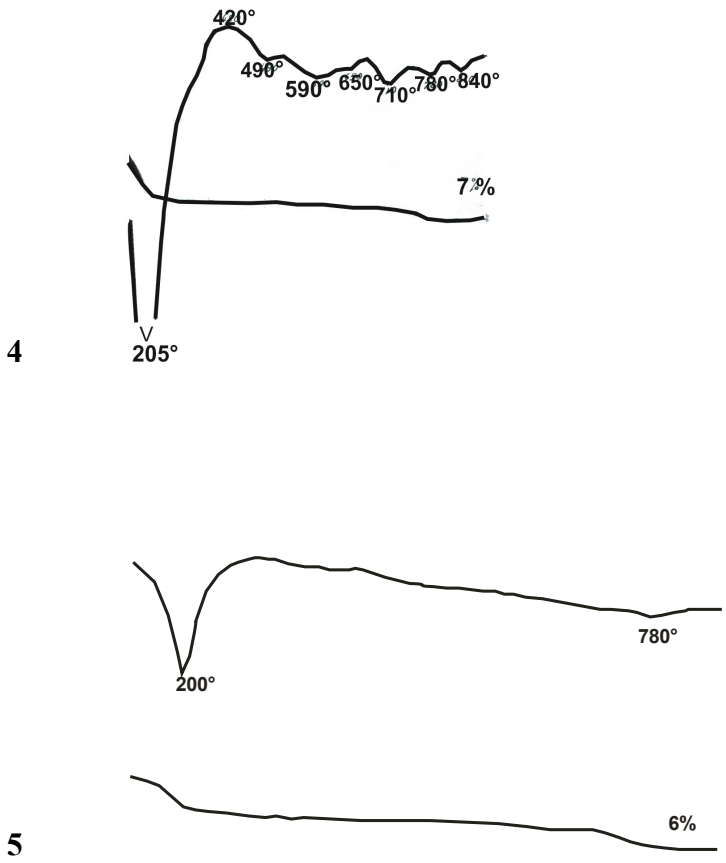


2



3





4

5

Рисунок 2 – Дериватограммы исходного гипсового камня (1) и продукты его обжига при 55ºС (2), 75ºС (3), 125ºС (4) и 130ºС (5)

В таблице 1 приведены физико-механические свойства полуводного гипса, полученного из гипсового сырья Шертского месторождения.

Анализируя полученные результаты можно сказать следующее:
- независимо от режима варки нормальная густота полуводного гипса почти остается постоянной – 0,64…0,65 %;
- с повышением времени выдержки и температуры варки, сроки схватывания гипсового теста замедляются;
- объемное расширение составляет 0,1 % и оно не зависит от режима варки;
- наиболее эффективный режим варки является: температура 105-125°С при выдержке 1-3 часа; при таких режимах варки прочность образцов на изгиб и сжатие соответственно достигает 2,6-3,1 МПа и 5-6 МПа, что соответствует маркам гипса Г5 и Г6;
- водопоглощение этого гипса колеблется в пределах 31-37 %; причем, с повышением температуры варки водопоглощение образцов уменьшается.

Таблица 1– Физико -механические свойства полуводного гипса, полученного в варочном котле

Режим работы варки:		Нормальная густота, (В/Г)	Сроки схватывания, мин		Объемное расширение, %	Предел прочности через 2 часа, при		Водопоглощение, %
температура, °С	выдержка, час		начало	конец		изгибе	сжатии	
105	0	0,65	5	7	0,1	1,8	2,6	-
105	1	0,64	7	12	0,1	3,1	6,4	37
120	1	0,65	16	18	0,1	3,0	6,2	37
125	2	0,65	18	20	0,1	2,7	5,04	32
125	3	0,65	18	23	0,1	2,6	5,52	31
145	1	0,65	20	25	0,1	2,4	5,02	-
145	2	0,64	14	16	0,1	2,5	5,11	-
145	3	0,65	14	17	0,1	2,8	5,5	-
165	1	0,65	12	16	0,1	2,8	5,45	-
165	2	0,65	11	16	0,1	2,8	4,8	-
165	3	0,65	12	17	0,1	1,9	4,9	-

Таблица 2 – Зависимость физико-механических свойств полуводного гипса, полученного в варочном котле, от месторождения сырья

Месторождение	Нормальная густота, (В/Г)	Сроки схватывания, мин		Прочность, (МПа) при:	
		начало	конец	изгибе	сжатии
Шертское	0,65	16	18	3,0	6,4
Богоналинское	0,65	16	25	3,7	7,8
Индерское	0,65	18	21	1,8	4,0
Чернореченское	0,65	19	23	1,7	3,9

В таблице 2 приведены сравнительные физико-химические данные различных гипсов, из которой видно, что месторождение гипсового сырья оказывает определенное влияние на свойства полученного продукта. Как следовало ожидать, наибольшей прочностью обладает гипс Богоналинского месторождения (Г-7), наименьшей – гипс из Чернореченского месторождения.

Таблица 3 − Физико-механические свойства полуводного гипса, полученного после автоклавной обработки

Режим Обработки		Нормальная густота, (В/Г)	Сроки схватывания, мин		Объемное расширение, %	Водопоглощение, %	Предел прочности через 2 часа от начала затворения, при		Предел прочности образцов после взвешивания их до постоянной массы, при	
							изгибе	сжатии	изгибе	сжатии
Давление в автоклаве, атм	Время выдержки, час		начало	конец						
1,3	2	0,66	3	7	0,28	22	1,8	3,3	2,6	6,5
1,3	3	0,6	4	8	0,29	23	3,26	7,5	4,4	14,8
1,3	6	0,43	5	9	0,3	24	6,4	11,3	8,62	33,8

При получении полуводного гипса путём автоклавной обработки свойства готового продукта существенно улучшаются, а именно (табл.3), вода из исходного сырья выделяется в виде капельно-жидкого состояния; вместо β-гипса образуется α-гипс, обладающий повышенной плотностью и прочностью.

Такое значительное улучшение физико-механических свойств гипса с увеличением продолжительности автоклавирования обусловлено образованием гипса α -модификации, являющейся среди гипсовых вяжущих наиболее эффективным материалом как в области строительства, так и в области медицины. При варке гипсового сырья известных месторождений Казахстана могут быть получены стоматологические гипсы прочностью 4МПа и 10-12 МПа – в условиях автоклавной обработки.

Таким образом, анализ данной литературы в области материаловедения по стоматологическому гипсу показывает, что ведущие научно-исследовательские лаборатории прилагают усилия к разработке только лучших изделий для стоматологического рынка, на основе современных материалов и инновационных технологий.

Список использованных источников

1. Алтынбеков К. Д., Нысанова Б. Ж., Биржанова Ф. А. Современное состояние материаловедения в ортопедической стоматологии//Стоматология Казахстана-№1 – 2013 – с. 46-54
2. Попков В. А. и др. Стоматологическое материаловедение. – М: МЕДпресс-информ, 2006 – с. 240-247
3. Материаловедение в стоматологии./Под редакцией А. И. Рыбакова. – М: Медицина, 1984. – с. 221-227
4. Штейнгарт М. З., Батовский В. Н. Руководство по зуботехническому материаловедению. – Л: Медицина 1981. – с.11-14
5. Горшков В. С., В.В. Тимашев, Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М: Высшая школа. – с. 1981 – 335
6. Иванов В.П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л: «Недра». - с. 1974 – 399
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М: Государственное издательство физико-математической литературы. - с. 1961 – 335

Conclusion

Analyzing the results obtained following can be said that the most effective way of cooking is the temperature 105-125 ° C at 1-3 hours exposure; cooking at such strength of the specimens in bending and compression , respectively, reaches 2.6-3.1 MPa and 5 - 6 MPa, which corresponds to marks and plaster G5 G6. Comparative physico-chemical data of various plasters (Bogonalinskogo and Chernorechensky fields) shows that the greatest strength has Bogonalinskogo gypsum deposits (G- 7). Upon receipt of plaster of paris by autoclaving properties of the finished product to be significantly improved. Thus, when cooking raw gypsum known fields of Kazakhstan may be prepared dental gypsum 4MPa strength of 10-12 MPa and - the conditions in the autoclave treatment.

УДК 691.619.8 (075.8)

УРХАНОВА Л.А., д.т.н., проф., ЩУКИНА Е.Г., к.т.н., доц., АРХИНЧЕЕВА Н.В. к.х.н., доц.

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ БУРЯТИЯ ДЛЯ ПРОИЗОДСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ И ИЗДЕЛИЙ

Аннотация

В статье рассмотрены вопросы получения гипсовых вяжущих и изделий с использованием гипсовых отходов авиационной промышленности. При производстве гипсовых материалов и изделий использовано высокое давление прессования. Получен гипсовый камень с прочностью 2,0-34,0 МПа и плотностью 1400-1980 кг/м^3.

Ключевые слова: гипсовые отходы, давление прессования, гипсовый камень, строительный гипс, прочность при сжатии, удельная поверхность.

URKHANOVA L., prof., **SHCHUKINA E.,** doctor (Ph. D), **ARKHINCHEEVA N**., doctor (Ph. D)

East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russian Federation

USE OF AVIATION INDUSTRY WASTE OF REPUBLIC OF BURYATIA FOR PRODUCTION OF GYPSUM BINDERS AND ARTICLES

Annotation

In this article possibility of obtaining of gypsum binders and articles with using waste of aviation industry is considered. There is used of high compaction pressure. The gypsum stone with compressive strength 2,0-34,0 MPa and density 1400-1980 kg/m ^{3} is obtained.

Key words: waste of aviation industry, compaction pressure, gypsum stone, building gypsum, compressive strength, specific surface area

На территории Республики Бурятия (РБ) отсутствует минеральное гипсовое сырье, в то время как потребность в гипсовом камне имеется. На ОАО «Улан-Удэнский авиационный завод», являющийся основным градообразующим предприятием РБ, в качестве побочного продукта выбрасывается ежегодно около 100 тонн гипсосодержащих отходов, образующихся при формовании элементов летательных аппаратов. Гипсовые отходы по химическому составу представляют собой двуводный сульфат кальция ($CaSO_4*2H_2O$) и являются твердыми отходами произвольной формы и размеров, которые могут служить сырьем для изготовления гипсовых вяжущих, материалов и изделий на их основе.

В статье представлены результаты исследований по использованию гипсовых отходов авиационной промышленности для получения строительного гипса и прессованных облицовочных изделий.

Формирование пространственной структуры высокопрочного искусственного гипсового камня есть результат взаимодействия полугидрата сульфата кальция и воды на различных уровнях дисперсности, которое, начиная с химического взаимодействия компонентов на надмолекулярном уровне, заканчивается образованием капиллярно

пористого тела [1]. Механизм взаимодействия и деформативные свойства образуемого камня обусловлены совокупностью процессов, протекающих на всех уровнях.

Твердение в замкнутом объеме пресс-формы и дополнительное обжатие формирующейся структуры за счет внутренней энергии расширения способствуют изменению морфологии кристаллов гипса вследствие механического ограничения роста активных центров и увеличения площади кристаллизационных контактов. Это согласуется с закономерностью, которая показывает, что развивающееся при росте кристаллов давление способствует образованию кристаллизационных контактов.

Используемые гипсовые отходы Улан-Удэнского авиационного завода легко измельчаются, но степень измельчения зависит от вида измельчителя. При помоле в шаровых мельницах, при загрузке кусков менее 10 мм, достигается следующая удельная поверхность (таблица 1).

Таблица 1- Влияние времени помола на удельную поверхность гипсовых отходов

Время помола, мин	10	20	30	60	90	120
Удельная поверхность ($S_{уд}$) $м^2/кг$	450	550	650	850	1030	1120

На первом этапе была исследована возможность получения строительного гипса из гипсовых отходов. Для этого тонкомолотые гипсовые отходы подвергались дегидратации в сушильном шкафу при $t=160^0C$, при этом определялась степень дегидратации и свойства полученного гипса при различных условиях формования образцов (2х2х2 см): литье и полусухое прессование. Свойства строительного гипса в зависимости от времени дегидратации отходов приведены в таблице 2.

Анализ полученных результатов показал, что из порошка гипсовых отходов с удельной поверхностью $S_{уд}$ = 1000 $м^2/кг$ полная дегидратация наступила через 90 мин, и получен строительный гипс марки *Г3*. Следует отметить, что при степени дегидратации 64%, получаемой при обработке в течение 5 минут, образцы дают прочность, равную прочности образцов, обработанных в течение 90 минут и имеющих 100% дегидратацию. Следовательно, тонкомолотые отходы, подвергнутые кратковременной дегидратации, обладают вяжущими свойствами. Учитывая, что гипсовый камень обладает определенной растворимостью, при прессовании происходит образование сульфатной фазы, выпадающей из раствора, и контактно-конденсационных связей, образующихся при прессовании.

Известно, что минимальной маркой формовочного гипса является Г5, следовательно, при регенерации она не достигается [2].

Анализ результатов прессованных образцов на частично и полностью дегидратированных отходах показал, что прочность образцов, прессованных при водотвердом отношении В/Т = 0,2, выше прочности литых образцов при соответствующей степени дегидратации. При этом присутствие полуводного гипса вначале приводит к потере прочности по сравнению с негидратированными отходами, а затем при достижении 64%-й дегидратации прочность повышается и превосходит соответствующие образцы, полученные литьевым способом, в 3-5 раз. Первоначальное снижение прочности, вероятно, связано с присутствием двуводного гипса, быстрым его схватыванием в присутствии полуводного гипса, как центра кристаллизации, и, вследствие снижения формуемости массы, что видно по плотности прессовок.

Таблица 2 - Влияние времени дегидратации гипсовых отходов и способа формования на свойства образцов ($S_{уд}$=1000 м^2/кг)

Условия формования	Свойства образцов из гипсовых отходов в зависимости от времени дегидратации, мин														
	0			5			15			60			90		
	ρ_0 кг/м^3	$R_{сж}$ МПа	ККК	ρ_0 кг/м^3	$R_{сж}$ МПа	ККК	ρ_0 кг/м^3	$R_{сж}$ МПа	ККК	ρ_0 кг/м^3	$R_{сж}$ МПа	ККК	ρ_0 кг/м^3	$R_{сж}$ МПа	ККК
Прессование при Р=50,0МПа	1870	21,3	61	1840	20,2	60	1500	18,0	80	1740	27,5	60,2	1740	32,5	102
Прессование при Р=25,0 МПа	1690	13	46	1560	7,5	33	1420	9,0	44	1450	21,0	48,7	1450	21,0	87
Литые	-	-	-	1310	4,0	38	1380	5,0	25	1420	5,0	25,9	1420	4,5	29
Степень дегидратации, %	0			64			70,2			84,7			100		

Интерес представляет возможность использования гипсовых отходов авиазавода в качестве регулятора сроков схватывания по следующим направлениям:

- как добавка при помоле портландцементного клинкера для регулирования сроков схватывания, в количестве 3-5 %;

- как добавка при получении бесклинкерных вяжущих, в частности смешанных известково-кремнеземистых вяжущих.

По второму направлению на кафедре «Производство строительных материалов и изделий» ВСГУТУ проводились исследования по получению и применению известково-перлитового вяжущего (ИПВ) [3,4]. В данных работах установлен оптимальный состав известково-перлитового вяжущего на основе стекловидного перлита Мухор-Талинского месторождения РБ, в которых используется двуводный гипс в количестве 4-8% в зависимости от содержания стеклофазы в составе перлита. Поскольку в республике отсутствует природное месторождение гипсового камня, представляет интерес его замены на вторичное гипсовое сырье.

Учитывая, что использование гипсовых отходов в качестве ускорителя сроков схватывания ИПВ дало положительный эффект, в работе исследовалась возможность получения безобжигового кирпича методом полусухого прессования на основе ИПВ с добавкой гипсовых отходов. Известно, что в прессованных материалах и изделиях важной характеристикой является прочность сырца, поэтому в данном эксперименте варьировался вид уплотняющей добавки: глины, гипсовых отходов и строительного гипса. В случае применения гипсовых отходов и строительного гипса эта добавка играет двойную роль: как уплотняющая добавка и компонент вяжущего.

Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Зависимость прочности образцов от состава смешанного вяжущего

Состав шихты, в % по массе		Прочность при сжатии сырца в зависимости от вида гипса в составе ИПВ, МПа				Прочность при сжатии кирпича после пропаривания, МПа	
ИПВ	песок	гипсовые отходы		строительный гипс		гипсовые отходы	
		без глины	с глиной 15%	без глины	с глиной 15%	без глины	с глиной 15%
50	50	9,6	9,6	15,2	15,2	31,6	35,0
33	67	4	6,4	4,8	8,8	15,6	17,0
25	75	4	8,8	2,4	8	7,5	7,8

Как показали результаты исследования, гипсовые отходы и строительный гипс действительно играют роль уплотняющей добавки при определенном соотношении песка и вяжущего. Только в случае повышения доли песка, глина становится более эффективной уплотняющей добавкой. Но при этом следует отметить, что в композициях с глиной, при одинаковой прочности сырца, после пропаривания получена более высокая прочность. Следовательно, гипсовые отходы и строительный гипс можно использовать в изделиях на основе ИПВ, при этом получена марка изделий М75- М300.

Следующим этапом было исследование возможности использования гипсовых отходов в производстве прессованных материалов. Как показал анализ литературных источников, в настоящее время наиболее эффективным технологическим приемом в получении высокопрочных материалов является прессовая технология. Методом прессования можно получить строительные изделия на основе строительного гипса, высокопрочного гипса, гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) и двуводного гипса. Синтез камня на основе минеральных вяжущих веществ гидратационного твердения обусловлен следующими физико-химическими процессами:

- растворением;

- гидратацией в растворе;

- кристаллизацией новой фазы из раствора.

Наибольший интерес с точки зрения снижения энергозатрат представляют композиции на основе двуводного гипса. Известно, что тонкоизмельченный природный гипсовый камень способен при определенном давлении прессования давать прочный искусственный камень [2]. В случае применения гипсового камня, фазовых изменений не происходит, и существенную роль играют процессы растворения и кристаллизации исходной фазы, поэтому все приемы приводят к интенсификации этих процессов, а, следовательно, к повышению прочности камня. К таким приемам относятся:

- повышение степени измельчения исходной фазы;
- использование химических добавок, ускоряющих процесс растворения;
- временной фактор, обеспечивающий наличие жидкой фазы в определенное время.

На перечисленные процессы в прессованных материалах и изделиях накладываются такие процессы, как: наличие аномальной воды с повышенной плотностью и поляризацией на поверхности частиц твердой фазы, что также вносит определенный вклад в синтез прочности камня. Кроме того, в прессованных изделиях изменяется механизм кристаллизации.

Все это позволяет сделать вывод, что при использовании гипсовых отходов в прессованных материалах и изделиях следует варьировать следующие факторы: удельную поверхность, давление прессования, равномерность прессования по высоте.

Результаты исследования влияния времени помола и удельной поверхности, $S_{уд,}$ гипсовых отходов на прочность прессованных материалов на их основе представлены в таблице 4 и на рисунке 1. Установлено, что с увеличением удельной поверхности гипсовых отходов прочность прессованных материалов возрастает при различных давлениях прессования: 20 и 50 МПа. При этом увеличение прочности составило от 12 до 16 раз при увеличении удельной поверхности от 450 до 1120 $м^2$/кг. Это доказывает, что на процессы перекристаллизации влияет дисперсность исходных материалов.

На качество прессованных материалов и изделий большое влияние оказывает водотвердое отношение (В/Т), оптимальное значение которого связано с давлением прессования [5]. Для исследования этих факторов варьировалось водотвердое отношение от 0,1 до 0,25 и давление прессования от 2,5 до 100 МПа (табл. 5).

Результаты эксперимента выявили следующие закономерности:

- при одном давлении прессования и повышении водотвёрдого отношения растет плотность образцов, что связано с уменьшением сил трения между частицами в присутствии водной пленки на их поверхности;

-при давлении прессования 50 МПа плотность образцов изменяется от 1,585 до 1,705 г/$см^3$ при увеличении В/Т от 0,1 до 0,25;

-синтезируется прочность камня только при определенном водотвёрдом отношении и давлении, а именно, начиная с В/Т=0,15 и Рпрес=5МПа; а при Рпрес=2,5МПа камень не образуется;

- чем выше давление прессования, тем ниже В/Т;

- при Р прес=20 МПа оптимальным является В/Т =0,1. Но при таком водотвердом отношении происходит налипание массы на стенки пресс-формы, поэтому рекомендуется принять водотвердое отношение, равное 0,2.

Исследовалось также влияние давления прессования на прочность при изгибе гипсовых образцов (рис. 2). При одностороннем прессовании на прочность изделий влияет его высота, так как в силу неравномерности распределения формующего усилия нижняя часть изделия неопрессовывается. Поэтому увеличение высоты изделия отрицательно сказывается на прочности. Были изготовлены образцы-балочки размером 4х4х16см с высотой от 0,5 до 2,5 см, затем они испытывались на изгиб. Полученные результаты показывают, что изменение давления прессования от 20 до 50 МПа не влияет на прочность при изгибе, большую роль играет высота изделия. Исходя из прочности при

изгибе, оптимальной высотой следует считать высоту h=1,0-1,3 см, т.е. необходимую для получения облицовочной гипсовой плитки.

Таблица 4 – Влияние тонкости помола гипсовых отходов и давления их прессования на прочность прессованных материалов

Условия формования	Свойства прессованных образцов из гипсовых отходов в зависимости от удельной поверхности ($м^2$/кг)														
	450			550			850			1030			1120		
	P_0 кг/$м^3$	$R_{сж}$ МПа	ККК	P_0 кг/$м^3$	$R_{сж}$ МПа	ККК	P_0 кг/$м^3$	$R_{сж}$ МПа	ККК	P_0 кг/$м^3$	$R_{сж}$ МПа	ККК	P_0 кг/$м^3$	$R_{сж}$ МПа	ККК
P=20 МПа В/Т = 0,2	1420	2,0	36	1650	5,5	20	1580	16,2	65	1570	22,5	91	1760	26,0	84
P=50 МПа В/Т=0,2	1500	2,3	30	1570	10,3	110	1700	24,8	86	1620	32,5	95	1790	34,0	106
Время помола, мин	10			20			60			90			120		

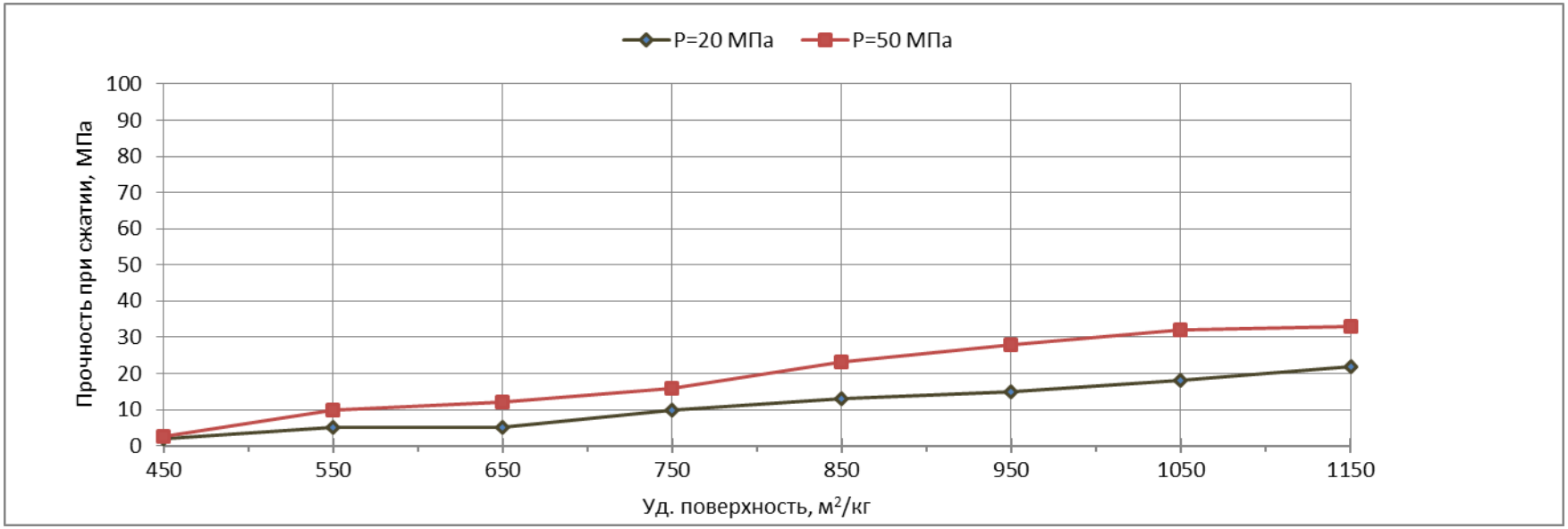


Рисунок 1 - Зависимость прочности при сжатии прессованных гипсовых образцов от тонкости помола гипсовых отходов и давления их прессования

Таблица 5 - Влияние водотвёрдого отношения и давления прессования на прочность гипсовых образцов

Водотвердое отношение	P=2,5 МПа		P=5 МПа		P=10 МПа		P=20 МПа		P=50 МПа		P=100 МПа	
	ρ_o кг/м^3	R сж МПа	ρ_o кг/м^3	R сж МПа	ρ_o кг/м^3	R сж МПа	ρ_o кг/м^3	R сж МПа	ρ_o кг/м^3	R сж МПа	ρ_o кг/м^3	R сж МПа
0,1	1275	-	1223	-	1322	3,0	1390	4,75	1585	12,00	1700	17,50
0,15	1238	-	1270	1,65	1340	3,9	1480	6,3	1645	11,10	1737	15,30
0,20	1330	-	1330	3,3	1450	3,9	1542	7,1	1640	11,10	1780	15,20
0,25	1350	-	1410	3,5	1430	3,9	1480	3,8	1705	8,10	1840	13,30

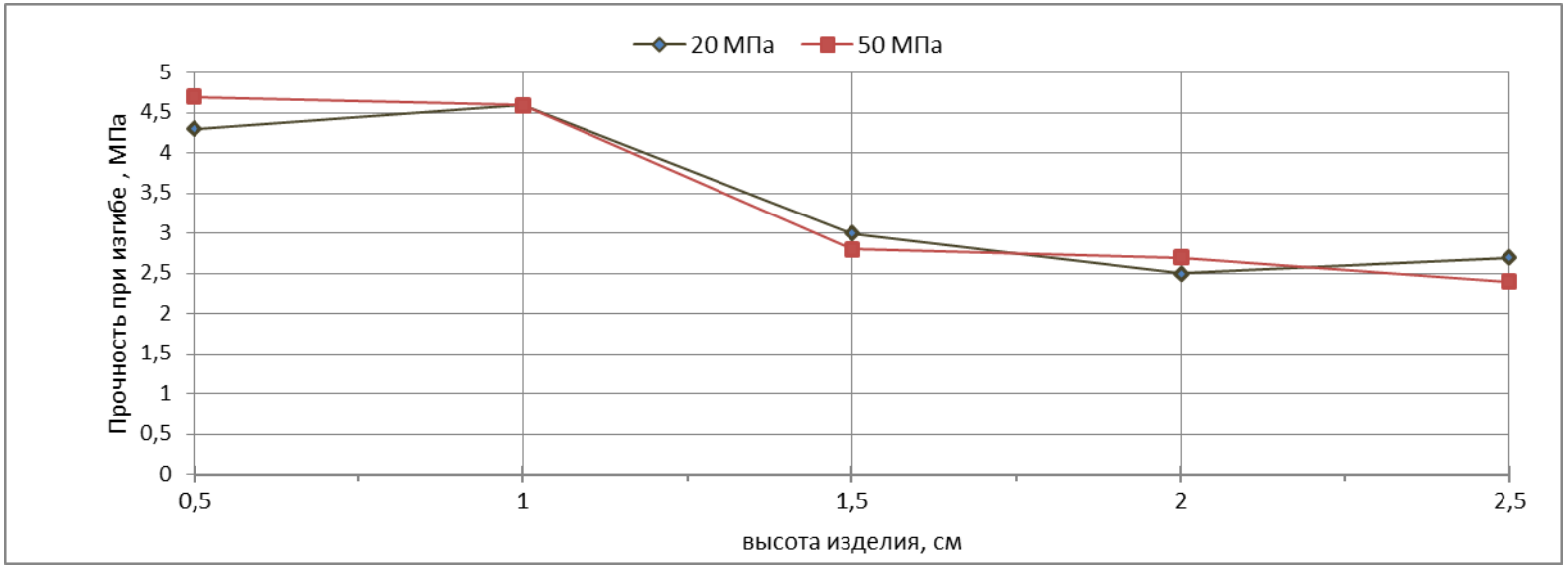


Рисунок 2 - Влияние давления прессования на прочность при изгибе гипсовых образцов

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали, что гипсовые отходы Улан-Удэнского авиационного завода можно использовать для производства строительного гипса, безобжигового кирпича и прессованной облицовочной плитки для стен.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ласкорин, Б.Н.* Безотходная технология переработки минерального сырья / Б.Н. Ласкорин, Л.А. Барский. - М.: Недра, 1982. - 334 с.

2.*Чистяков, Б.З.* Использование отходов промышленности в строительстве /Б.З. Чистяков. – Л.: Лениздат, 1977. – 140 с.

3. *Сулименко, Л.М.* Активированные известково-кремнеземистые вяжущие и изделия на их основе / Л.М. Сулименко, Л.А. Урханова // Техника и технология силикатов. – 1995. - №3-4. – С. 17-21.

4. *Урханова, Л.А.* Повышение эффективности строительных материалов за счет механохимической активации бесклинкерных вяжущих композиций / Л.А.Урханова // Автореферат дис. на соискание уч. ст. д-ра техн. наук. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2008. – 42 с.

5. *Щукина, Е.Г.* Комплексное использование минерального сырья и отходов промышленности при производстве строительных материалов /Е.Г. Щукина, Р.Р. Беппле, Н.В. Архинчеева: учебное пособие. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2005. - 108с.

LITERATURE

1. Laskorin B.N., Barskiy L.A. Without waste technology of processing of mineral raw materials // M.: Nedra, 1982. – 334 p.

2. Chistaykov B.Z. Use of industrial wastes in construction industry. // Lenizdat, 1997. - 140 p.

3. Sulimenko L.M., Urkhanova L.A. Activated lime-siliceous binders and products based on them // Technics and technology of silicates. – 1995. - №3-4. – P. 17-21

4. Urkhanova L.A. Improving the efficiency of construction materials by mechanochemical activation clinker-less binders // Abstract of the thesis for the degree of doctor of tech. sciences. – Ulan-Ude, 2008. – 42 p.

5. Shchukina E.G., Bepple R.R., Arkhincheeva N.V. Complex use of mineral raw materials and industrial wastes to production of construction materials. // Ulan-Ude, 2005. – 108 p.

Bakhramov O., Fischer H.-B., Kaps Ch., Samigov N.

Untersuchungen zur Feuchtebestimmungt in Calciumsulfat-Estrichen mittels lichtoptischer Feuchtesensoren

Es wurde eine feuchtediagnostische Untersuchung mit lichtoptischen Sensoren an Calciumsulfat-Estrich durchgeführt, welche mittels Lichtdurchlässigkeit stattfindet. Es wurde Feuchtegehalt in verschiedener Tiefe des Bauwerkstoffes gemessen. Derartige Versuchsarbeiten sind derzeit einzigartig. Die Messungen wurden während der Erstarrung und Erhärtung von Calciumsulfat-Estrich durchgeführt.

Einleitung

An der Professur Bauchemie der Bauhaus-Universität in Weimar wurde eine neue Messmethode labortechnisch entwickelt, mit welcher man den Feuchtigkeitsgehalt der Poren sowie das Porenvolumen ohne mathematisch abstrakte Modelle bestimmen kann. Diese Methode bietet im Vergleich mit anderen Feuchtemessverfahren gemäß Stand der Technik einige Vorteile. Der optische Feuchtigkeitssensor ermöglicht das Monitoring der Feuchtigkeitsgehalte bzw. -verteilung im Bauteilvolumen für die Bauwerksüberwachung unabhängig von dem Mauerwerkssalzgehalt bzw. Porenlösungstemperatur. Zusammenfassend dargestellt, hat im Vergleich zur elektrischen Feuchtigkeitsdiagnostik der mittels Lichtdurchlässigkeit gemessene Durchfeuchtungsgrad nachhaltige Vorteile [1, 2, 3]:

1. Unabhängigkeit vom Salzgehalt (keine Farbenänderungen durch baurelevante Schadsalze)
2. Unabhängigkeit von der Temperatur der Porenlösung (kein relevanter Temperatureinfluss)
3. Zerstörungsarme und chemisch „reaktionsneutrale“ Messungen am Bauwerkstoff (keine Elektrodenreaktion)
4. Möglichkeit des Langzeitmonitorings.
5. Günstige Messmethode, wartungsfrei, minimalinvasiv, die keine großen Vorbereitungen und keine aufwendige Messtechnik erfordert

Das Ziel der Arbeit war es, die Feuchtegehalt eines Estrichs während der Erstarrung und Erhärtung mit lichtoptischen Feuchtesensoren zu untersuchen, um damit erste Mal Feuchtegehalt in verschiedene Tiefe mittels lichtoptische Messmethode langzeitig zu beobachten. Wichtig war die Feuchtegehalt in unterschiedliche Höhe eines

Calciumsulfat-Estrichs zu messen, welche im handwerklichen Einsatz oft zu vorkommt [1, 2, 3].
Die zurzeit im Handwerk am häufigsten angewandte Methode zur Feuchtigkeits-messung ist Calciumcarbid-Methode - CM. Die CM-Messung ist ein Verfahren zur Feuchtigkeitsmessung von mineralischen Baustoffen. Die Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser bildet dabei die Basis. Calciumcarbid und Wasser reagieren bei Kontakt unter Bildung von Acetylen und Calciumhydroxid.

$$CaC_2+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2$$

Das Acetylen erzeugt gewissen Druck in dem Stahlbehältnis. Anhand der CM-Tabelle kann der Feuchtigkeitsgehalt der Materialprobe in Massenprozent vom dem jeweiligen Druckwert abgeleitet werden. Die Messmethode hat den Nachteil, dass Materialproben entnommen werden müssen und ein langzeitliches Monitoring nicht möglich ist.

Lichtoptischer Feuchte-Sensor

Der Aufbau des lichtoptischen Feuchtigkeitssensors ist im Bild 1 schematisch dargestellt. Bild 2 zeigt ein Sensor ohne die Kontaktschicht [1, 2, 3, 4, 5].

1. Poröser Bauwerkstoff (PBW)
2. Lichtquelle (LED)
3. Fotodiode (FD)
4. Kontaktschicht (porös)
5. Elektrischer Anschluss
6. Segment Isolationswand

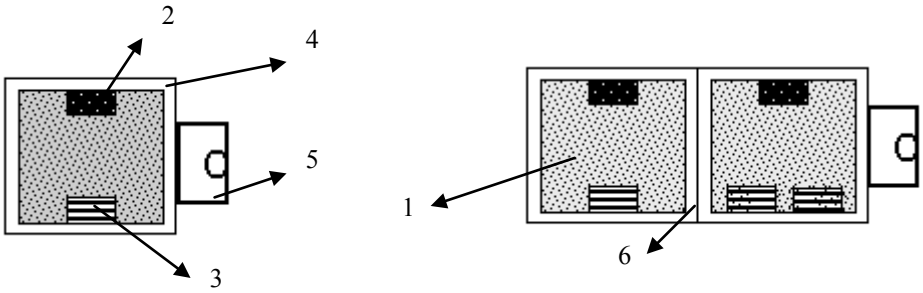


Bild 1: Schematische Darstellung des lichtoptischen Feuchte-Sensors [1, 2, 3, 4, 5]

Das Licht der Infrarot-LED wird durch die Porenfeuchtigkeit transmittiert und die Lichtintensität mit Hilfe der Fotodiode registriert. Je mehr Feuchtigkeit vorhanden ist, desto größer ist die Potenzialdifferenz an der Fotodiode. Im Labor werden die Werte jeden Sensors mit unterschiedlichen Durchfeuchtungsgraden kalibriert (Bild 3).

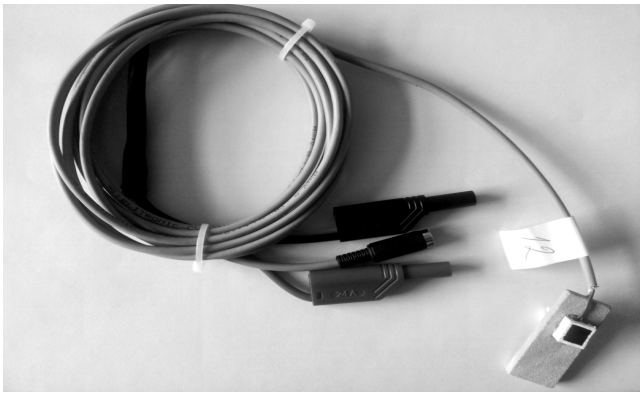


Bild 2: Lichtoptischer Feuchte- Sensor

Der Vorteil des neuen lichtoptischen Feuchtigkeitssensors besteht in der Integration von Lichtquelle und –empfänger in einem kompakten, robusten Gehäuse und in der Unabhängigkeit der Messung von dem Salzgehalt der Porenlösung und der Temperatur. Wie bekannt ist, sind elektrische Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Salzgehalten nicht in der Lage, quantitative feuchtigkeitsdiagnostische Resultate zu liefern, da die Salzkonzentration den Widerstand der Lösung maßgeblich beeinflusst. Die optische Messmethode benötigt keine korrossionsanfälligen Metallelektroden und schließt ein Messergebnis verfälschende Wassersetzung (Elektrolyse) aus [1, 2, 3].

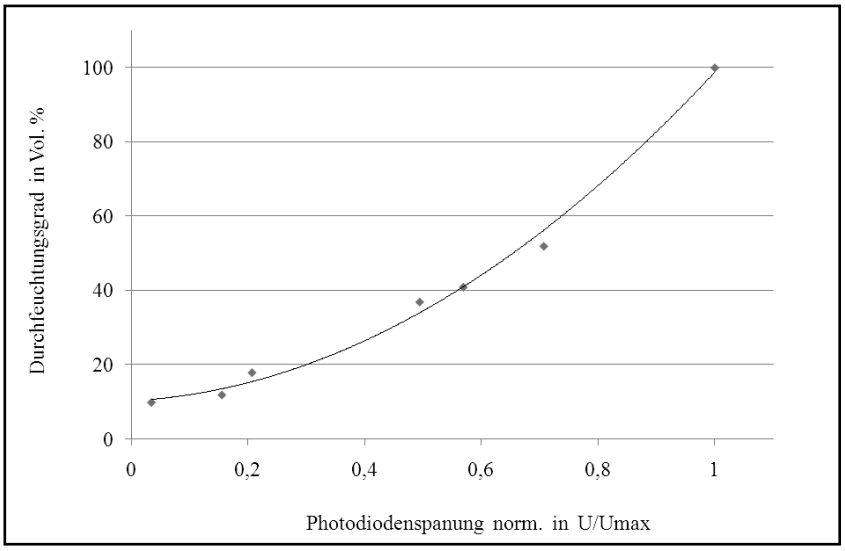


Bild 3: Kalibrierkurve eines LOF-Sensors

Die Kalibrierung wurde mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Mit dem Verdunsten wurde der PBW bei Raumtemperatur auf einen bestimmten Durchfeuchtungsgrad eingestellt und anschließend gravimetrisch kontrolliert.

Messungen

Für den Versuch mit dem lichtoptischen Feuchtesensor wurden folgende Estrich verwendet [3]:

- Calciumsulfat-Fließestrich CAF-C25-F5 von Maxit mit 1,92 g/cm³

Die porösen Bauwerkstoffe der Estrichflächen besitzen offene Porosität ~27 %.
Im Bild 4 ist der komplette Messaufbau zu sehen. Über einen speziell für diese Untersuchungen umgebauten Multimeter DT830 wurden die Messwerte regelmäßig manuell ausgelesen. Die Stromversorgung für Lichtdiode wurde im Multimeter als integriertes Bauteil realisiert worden. Alle Sensoren wurden gleich nacheinander gemessen. Messwertaufnahme beträgt etwa 5 sek. mit dem Wertaufschreiben. Untersuchungsraum war klimatisieret mit const. Temperatur – 21 ^{o}C und relativen Luft Feuchtigkeit von ~ 55 %. Es wurde zwei lichtoptische Sensoren verbaut worden. Ein L1-Sensor wurde im oberen Bereich und zweite L2-Sensor im unteren Bereich des Estrichs appliziert. Während der Untersuchungen des lichtoptischen Feuchtesensors im Estrich wurden zeitgleich die Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit gemessen. Im Bild 5 ist der Calciumsulfat-Estrich, integriert mit einer Messsonde aus zwei Feuchtesensoren zu sehen (der Gitterkarkas für Sensoren - mit freundliche Unterstützung und Hilfe von Christin Richert).

Bild 4: Verbauung von Sensoren im Metalkarkas in unterschiedliche Tiefe [6]

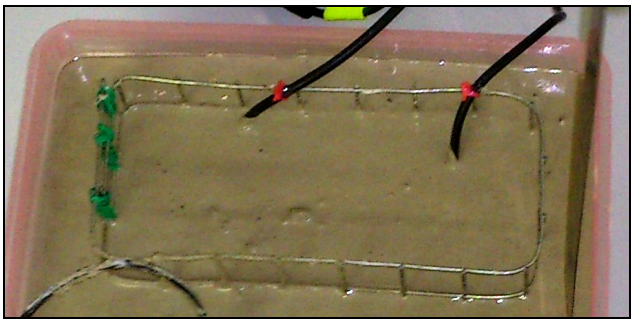


Bild 5: Calciumsulfat-Gips mit integrierten Sensoren

Im Bild 6 ist die Fotodiodenspannung als Funktion der Zeit für die Erstarrung und Erhärtung des $CaSO_4$-Estrichs zu sehen. Die Diagramme zeigen einen unterschiedlichen Verlauf während der Erhärtung. Mit Hilfe der Kalibrierkurve wurde dann der Durchfeuchtungsgrad des Estrichs bestimmt. Im Bild 7 ist die gesamte Massen-Veränderung der Estrichsprobe während der Erstarrung und Erhärtung zu sehen.

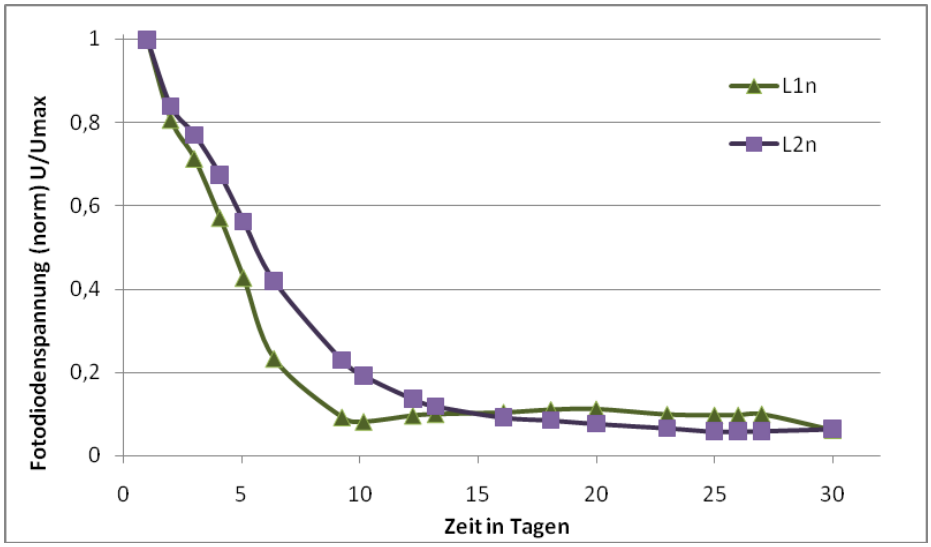


Bild 6: Fotodiode-Spannung als Funktion der Zeit - Calciumsulfat-Estrich

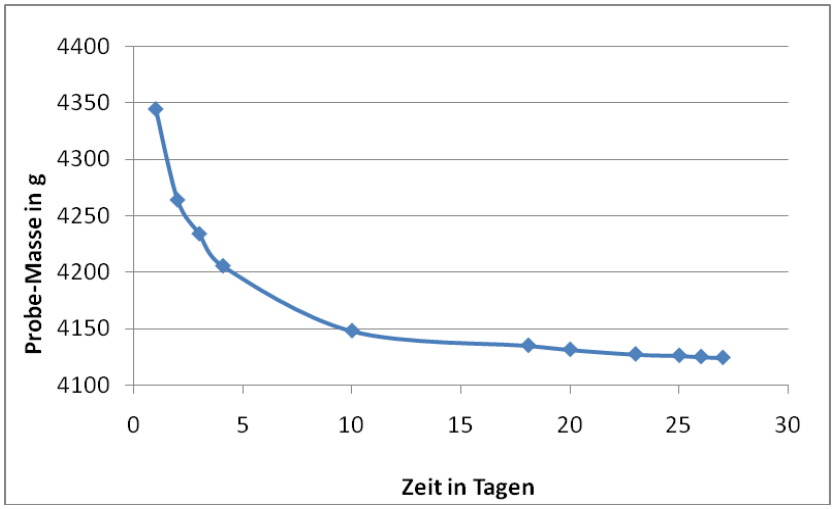


Bild 7: Gesamte Probemasse in Abhängigkeit von der Zeit

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass die lichtoptischen Feuchtesensoren den Feuchtegehalt in verschiedene Tiefe besser ermitteln können als andere Messmethoden, wie elektrische oder Ultraschall. Die Sensoren können im Errichten im Estrich am gezielten Messort appliziert werden. Somit wurde nachgewiesen, dass in verschiedene Tiefe im Estrich Feuchtegehalt unterschiedlich zeitlich verläuft. Man kann gut sehen, wie an der Oberfläche Feuchtegehalt schnelle Wasser verliert als tieferen Bereich.
Die Ausführung des lichtoptischen Feuchtesensors kann sich konstruktiv und technologisch unterscheiden. Weiterführend ist es möglich mit empfindlicheren Fotosensoren die Bestimmungsgrenzen des Durchfeuchtungsgrades zu vergrößern.

Literatur

[1] Bakhramov, O., Kaps, Ch.: Unkonventionelle Charakterisierung des Porensystems von feuchtebelasteten Bauwerkstoffen durch Lichtstreuung. Optische Porosimetrie, Bauphysik, Heft 2, April 2005, S. 95-101

[2] Bakhramov O.: Lichtoptische und Impedanzspektroskopische Charakterisierung von offenporigen, feuchte- und salzhaltigen Bauwerkstoffen“, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2009, Weimar, (Eigen-)Verlag,

[3] Bakhramov, O., Kaps, Ch., Höhn, P., Hohle, I.: Prototype application of photo-optical moisture sensors – Prototypische Anwendung von lichtoptischen Feuchte-Sensoren, BFT International, BV GmbH, Oktober, 2011, S. 16-25

[4] Bakhramov O.: Untersuchungen des Porenvolumens von Bauwerkstoffen mittels lichtoptischer Methode, Europäischer Sanierungsbuch 2010, Februar 2010, S.153-165, ISBN:978-3410-175216

[5] Bakhramov O., Kaps Ch., Samigov N.: Lichtoptischer Feuchte-Sensor und seine Anwendung, IBAUSIL-17.Internationale Baustofftagung, Weimar, September, 2009, 2- Band, S. 1121-1126

M. Saduakassov - Almaty

Parameters Influence of volumetric expansion changing to adhesive behavior of cement of plaster

It is defined the possibility of plaster binding and polymer additives expenditure reducing in composition of dry cement of plaster by means of materials structure formation regulating. In adding of carbonate filler in quantity of up to 50-70% the content of plaster reduces till 30-50%, in separate cases adding of carbonate filler on the basis of polyvinylacetate dispersion is not required, and expenditure of methylcellulose type additives can be gone down to 0.3 till 0.1-0.15%.

К одной из причин, недостаточно широкого применения сухих гипсовых смесей в Казахстане является повышенная стоимость гипсовых материалов и изделий, в том числе и сухих гипсовых смесей, по сравнению с цементными бетонами и растворами. Такое положение обусловлено высоким содержанием в составах материалов гипсового вяжущего, что в свою очередь обусловлено технологической необходимостью. Например, прочность затвердевших гипсовых растворов, в которых содержание вяжущего составляет 250-300 кг на 1 $м^3$ материала, составляет менее 1 МПа, в то время как цементных растворов аналогичного состава превышает 10 МПа.

Высокое содержание вяжущих в составах материалов обуславливает не только повышенную стоимость, но и, как правило, отрицательно влияет на некоторые функциональные свойства материала, такие как трещиностойкость, воздухо- и паропроницаемость, водостойкость и другие.

Поскольку гипсовые материалы из-за недостаточной водостойкости применяют в основном для внутренней отделки в качестве шпаклевочных и штукатурных покрытий, то прочность материала не имеет важного принципиального значении и, как правило, по нормам составляет 5 МПа и менее. Важным для гипсовых отделочных материалов является адгезия к обрабатываемой поверхности и когезионная прочность покрытия. Эти два показателя регулируют введением в состав сухих гипсовых смесей полимерных добавок, к основным из которых относятся разновидности метилцеллюлозы и поливиниацетатной дисперсии. Их содержание в зависимости от вида и назначения сухих смесей назначают в количестве соответственно до 0,3 и 2%, что на тонну смеси составляет соответственно 3 и 20 кг. В этом случае с одной стороны стоимость добавок становится больше стоимости гипса, с другой стороны, хотя адгезия и улучшается, но снижается воздухо- и паропроницаемость покрытия.

С учетом всех этих факторов были проведены исследования по практическому снижению расхода гипса и полимерных добавок в составах сухих

гипсовых смесей, но при этом, чтобы адгезионно-когезионные свойства покрытий оставались на нормативном уровне.

При проведении исследований были получены интересные результаты: при введении повышенного количества карбонатного наполнителя, адгезия не снижается, а наоборот – увеличивается. При этом прочность на сжатие и изгиб несколько снижаются, но это уже принципиального значения не имеет.

Можно предполагать, и исследования это подтвердили, что наблюдаемая закономерность обусловлена не только расширением, возникающим при гидратации гипсового вяжущего, но и с другими физическими факторами, в частности с поровой характеристикой образующейся структуры и полнотой гидратации вяжущего.

Как видно из полученных данных (табл.1), на условия гидратации шпаклевочного слоя толщиной 0,5-1мм введение наполнителя оказывает определяющее влияние: количество воды по отношению к вяжущему в системе увеличивается при соотношении Г:Н (50…30):(50…70) в 1,7…2,5 раза, пористость гипсового камня соответственно в 4 раза.

Таблица 1 - Влияние содержания наполнителя на В/Г смеси

№ состава	Состав шпаклевки, %		В/Т	В/Г	Количество воды, %		Пористость %
	вяжущее	наполнитель			по отношению к вяжущему	необходимой для гидратации*	гипсового камня
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	100	-	0,31	0,31	31	16,7	14,3
2	70	30	0,29	0,42	42	16,7	25,3
3	50	50	0,27	0,55	55	16,7	38,3
4	30	70	0,25	0,83	83	16,7	66,3

* Рассчитана из условий полной гидратации гипсового вяжущего с учетом наличия в нем 10% примесей.

Эксперименты показывают, что введение наполнителя приводит к снижению В/Т и некоторому уменьшению воды затворения вводимой для приготовления шпаклевочного теста, но при этом значение В/Г увеличивается. Как следствие увеличения В/Г повышается полнота гидратации гипсового вяжущего в тонком слое до его высыхания, что определено путем испытания образцов покрытия дериватографическим анализом.

Таким образом, положительный эффект от введения наполнителя обусловлен, в том числе обеспечением им условий повышения степени гидратации вяжущего.

Роль наполнителя в снижении объемного расширения также неоднозначно и заключается в общей массе материала, но и в том, что обуславливает увеличение В/Г отношения в системе, при котором создается больший объем пространства, необходимый для роста кристаллов внутри образующейся структуры.

Одной из причин низких показателей адгезии являются линейные и объемные деформации в твердеющей гипсовой растворной смеси, вызывающие

отслаивание ее от основания. В этой области проведено большое количество исследований [1].

Известно, что процесс расширения начинается с момента загустевания гипсовой смеси, заканчивается вместе с окончанием гидратации и сопровождается повышением температуры смеси. В это время происходит наложение гидратационных деформаций и деформаций, сопровождающих одновременно протекающие процессы кристаллического роста. Гидратационные деформации связаны с контракционной усадкой в объеме твердеющего вяжущего. После же появления достаточного количества зародышей двуводного гипса начинается рост кристаллов и их сращивание, которые не идеальны, и за счет этого объем твердеющего вяжущего увеличивается, гипсовая смесь постепенно превращается в затвердевшее тело. Стадия перекристаллизации происходит в затвердевшем, но еще влажном гипсе через растворение части вещества в межкристаллических контактах, что способствует росту крупных кристаллов. При последующем удалении воды, не использованной в гидратации, происходит усадка гипсового камня.

Известно, схватывание и твердение полуводного гипса сопровождается увеличением объема на 0,5...1,15 %. Контракционная усадка составляет**....** По опытам В.В.Помазкова гипсовые изделия при высыхании дают усадку 0,05...0,1 % при уменьшении влажности от 5...10% до 1...2%, т.е. составляет 1/10 гидратационного расширения. Уменьшение объемного расширения наблюдается при увеличении В/Г отношения, при введении замедлителей, ускорителей схватывания, минерального заполнителя. Установлено [2], что при введении заполнителя в количестве 50% по массе при постоянном В/Г отношении, равном 0,8 объемные деформации расширения уменьшаются с 0,484% до 0,430%. Введение 0,05 % лимонной кислоты уменьшает деформации в 1,5 раза, 2% ускорителя твердения K_2SO_4 - в 2 раза.

Таким образом, известные исследования в области гипсовых вяжущих показали, что объемные изменения могут регулироваться, но механизм и факторы, влияющие на них, до конца не изучены.

В статье приведены результаты исследований влияния на объемные изменения гипсовых растворов вида, дисперсности заполнителя, функциональных добавок используемых в сухих смесях, в том числе в диапазоне дозировок, принятых в технологии гипсовых смесей (рисунки 1- 4).

Эксперименты показали (рисунки 1, 2), что при увеличении расхода наполнителя уменьшаются деформации расширения. При введении, например, кварцевого наполнителя от 30 до 70% уменьшаются деформации расширения с 0,25 до 0,21%. Это вызвано уменьшением объема гидратирующего вяжущего в объеме раствора и увеличением В/Г отношения в растворной смеси за счет введения заполнителя. Впервые были получены данные о более эффективном уменьшении объемного расширения (с 0,2 до 0,12%) и снижении динамики деформационных процессов при введении карбонатного наполнителя в сравнении с кварцевым. Такая особенность при введении карбонатного наполнителя вызвана, вероятно, повышением дисперсности новообразований (снижением габитуса образующихся кристаллов двуводного гипса) и более плотным контактом зерен гипса и наполнителя как результата гетерокоагуляционных процессов между зернами гипса и зернами наполнителя.

При повышении дисперсности карбонатного наполнителя с 100-200 мкм до 1-50 мкм (для соотношения гипсовое вяжущее:наполнитель 50:50) характерна тенденция к снижению объемного расширения твердеющего раствора (с 0,15 до 0,11%) (рисунок 3). Действительно, гипсовый раствор при повышении дисперсности наполнителя характеризуется большей водопотребностью, что увеличивает пористость гипсовой матрицы и, как следствие, расширение объема снижается за счет использования кристаллами порового пространства для их роста и срастания. Причем этот фактор, очевидно, превалирует над повышением значений ξ -потенциала в результате количественного увеличения зерен наполнителя по отношению к зернам гипса (при неизменном его объемном содержании).

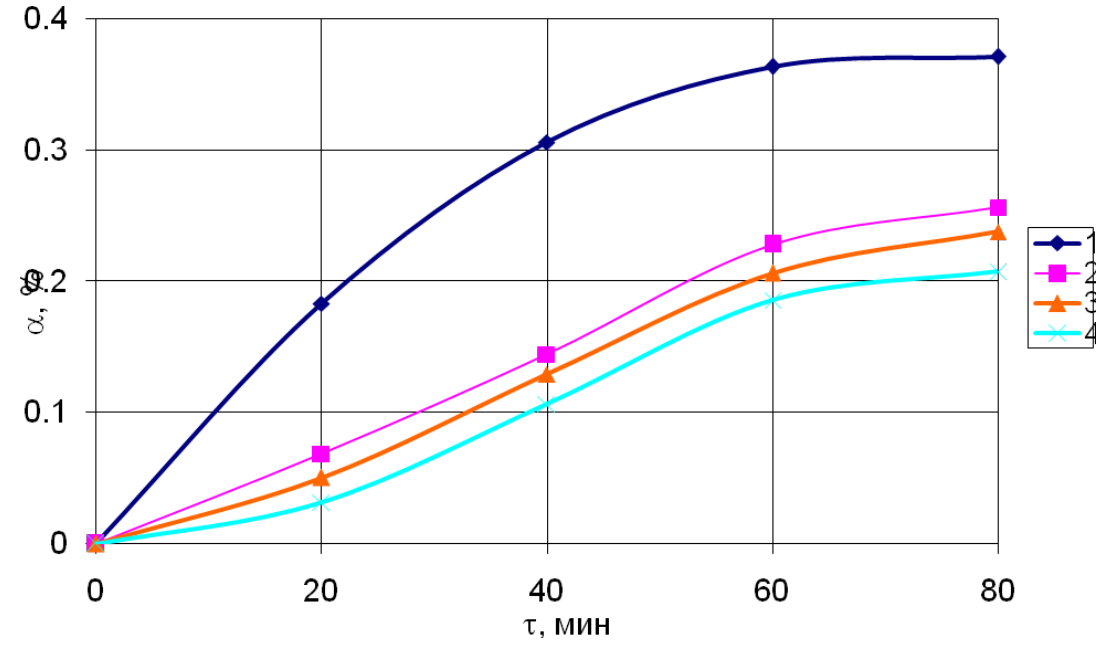
Введение лимонной кислоты (0,05%), МГЭЦ (0,1%), РДП (1%) снижают объемные деформации с 0,37 до 0,27% соответственно и их динамику (рисунок 4). В этом случае повышается дисперсность продуктов гидратации гипса вследствие особенности структур молекул, обуславливающей возникновение стерических эффектов, препятствующих росту кристаллов двуводного гипса, замедлению межкристаллических контактов.

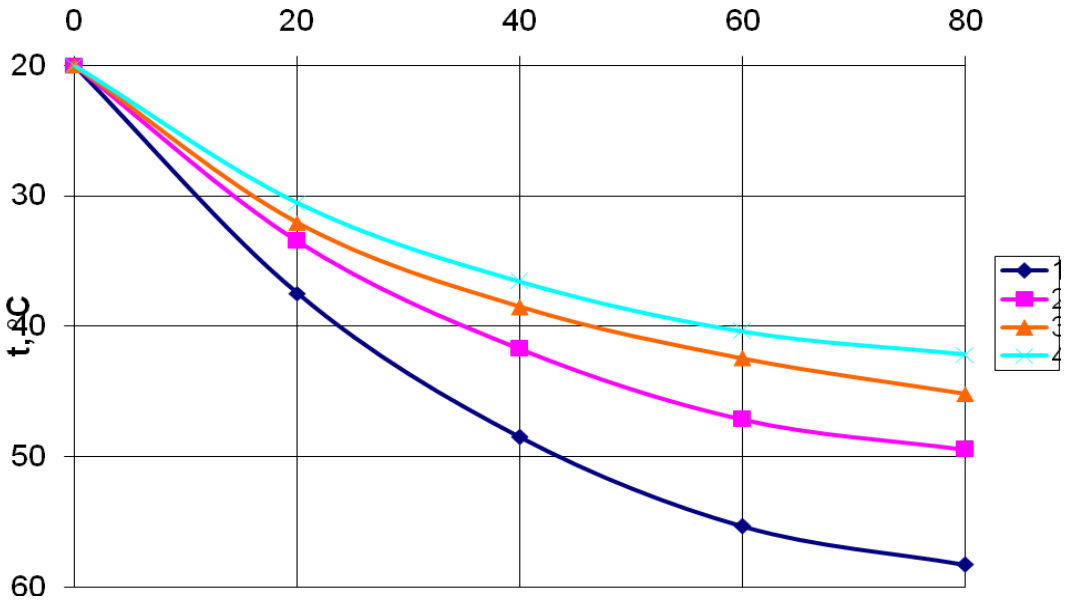
Учитывая, что деформации усадки при твердении гипсового вяжущего составляют десятую часть от объемного расширения, ее значениями в аспекте влияния на адгезию можно пренебречь.

Исследования выявили как новые закономерности изменений объемного расширения, так и подтвердили ранее установленные закономерности. Так, подтверждены известные представления о кинетике объемного расширения при введении в гипсовое тесто лимонной кислоты и полимеров, при этом впервые были получены численные характеристики объемных изменений в сухих гипсовых растворных смесях в присутствии традиционных для них функциональных добавок в различных дозировках.

Впервые были получены данные о значительно большем снижении объемного расширения введением в раствор карбонатного наполнителя по сравнению с кварцевым, а также при увеличении его дисперсности.

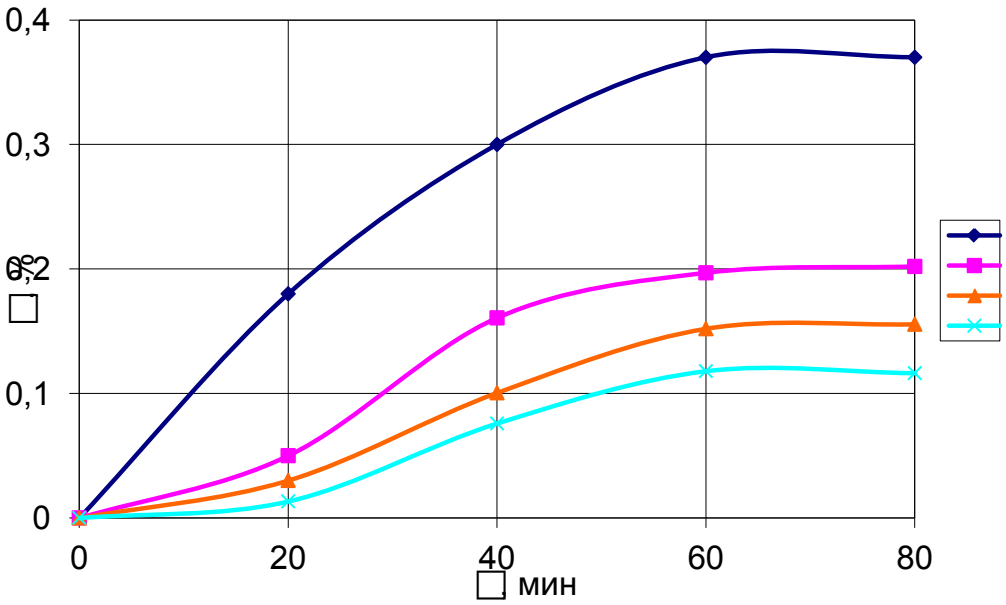
Снижение объемных деформаций при введении карбонатного наполнителя, повышении его дисперсности и введении лимонной кислоты и полимерных добавок во многом можно объяснить электрокинетическими явлениями, рассмотренными ранее в разделах 3.1 и 3.2.

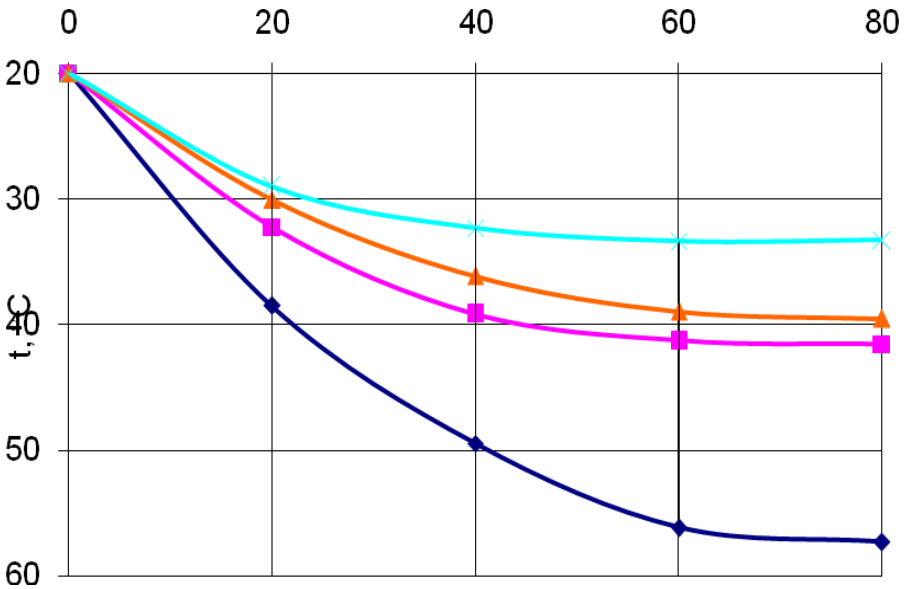




1 – 1:0; 2 – 0,7:0,3; 3 – 0,5:0,5; 4 – 0,3:0,7 ; содержание лимонной кислоты: 1 -0; 2 – 4 – 0,05%

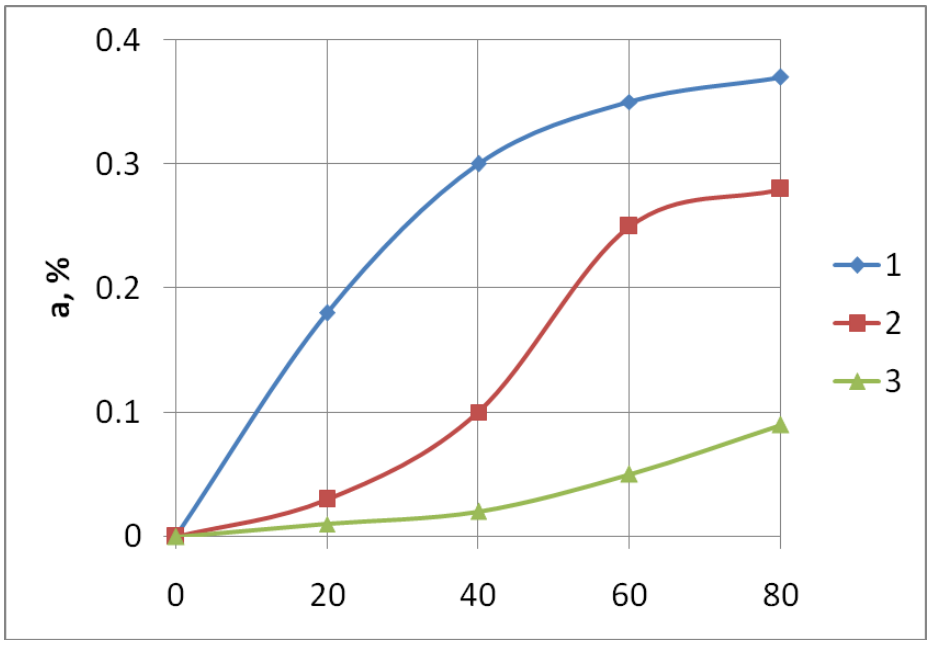
Рисунок 1 - Объемное расширение (а) и температура гидратации (б) при соотношении «гипс:кварцевый наполнитель»

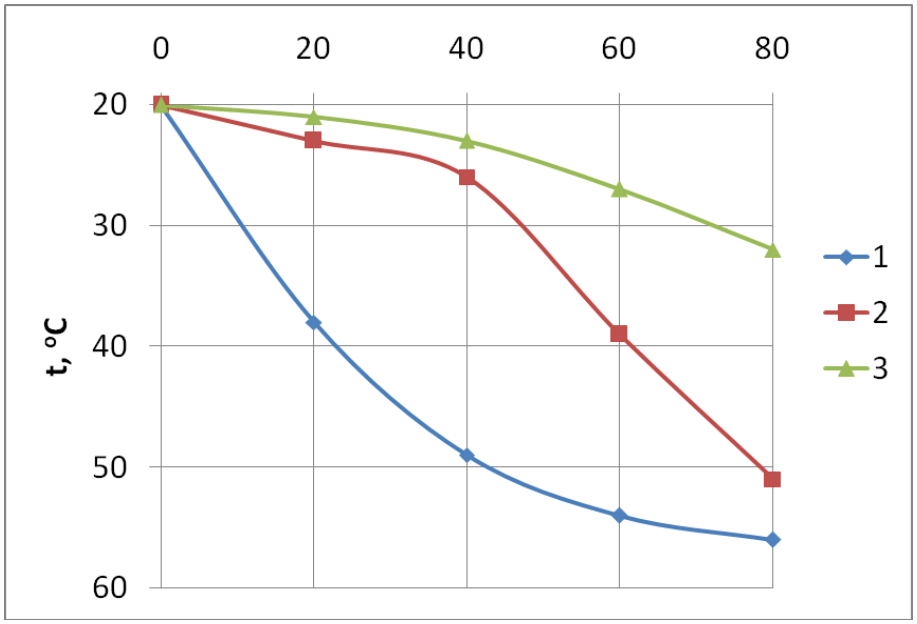




1 – 1:0; 2 – 0,7:0,3; 3 – 0,5:0,5; 4 – 0,3:0,7; содержание лимонной кислоты: 1 -0; 2 – 4 – 0,05%

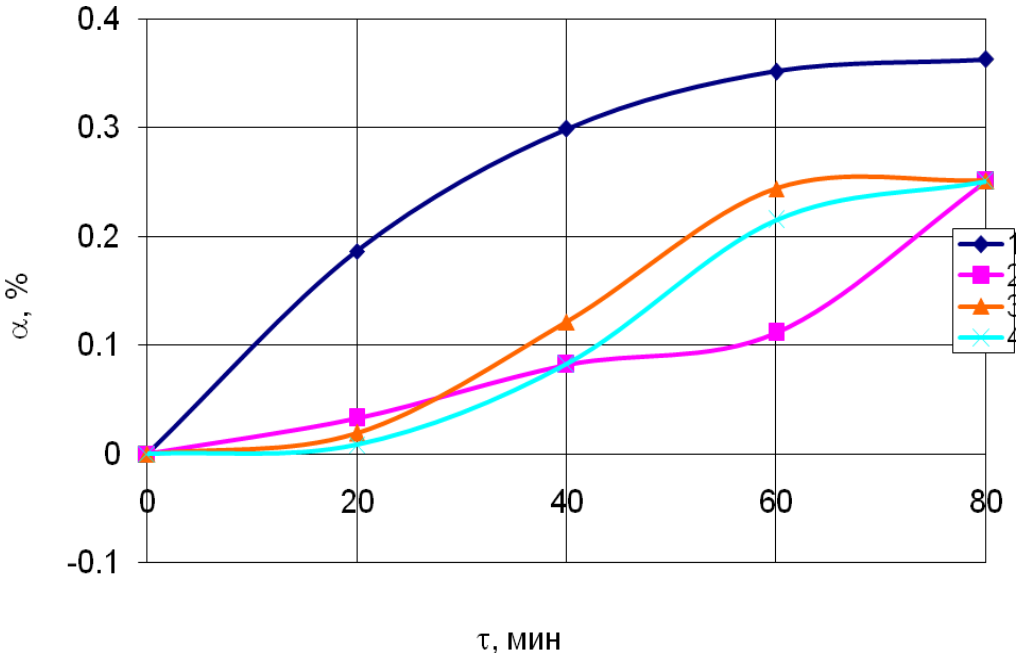
Рисунок 2 - Объемное расширение (а) и температура гидратации (б) при соотношении «гипс:известняковый наполнитель»

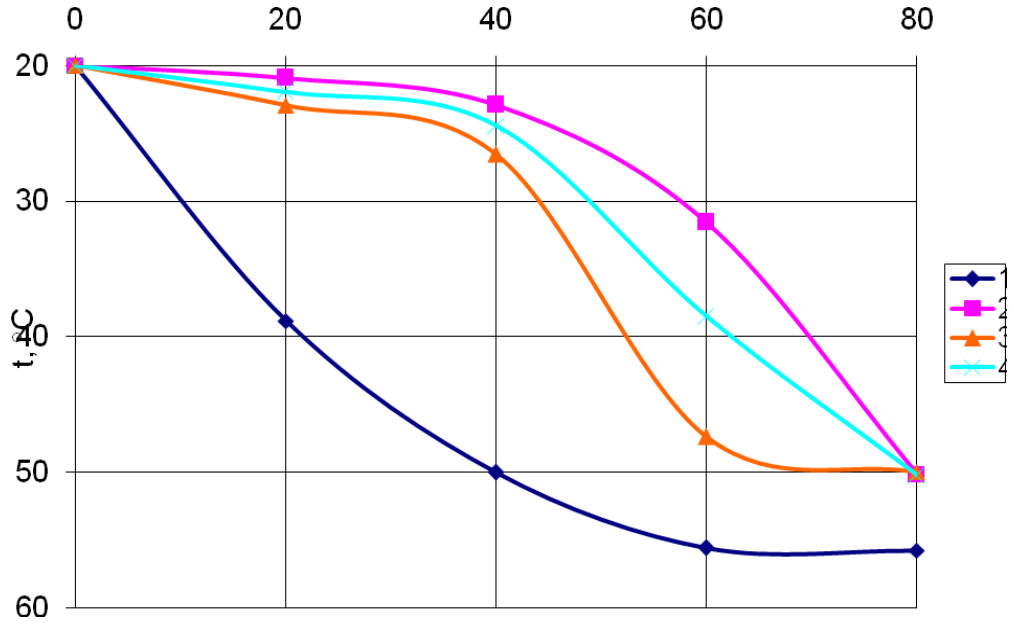




Фракционный состав наполнителя, мкм: 1 – 100-200; 2 – 50-100; 3 – 1 – 50

Рисуно к 3 - Влияние дисперсности наполнителя на объемное расширение гипсового раствора





1 – без добавок; 2 – 0,05% ЛК; 3 – 0,05% ЛК + 0,1% МГЭЦ; 4 0,05% ЛК + 0,5% ДП

Рисунок 4 – Влияние лимонной кислоты и полимерных добавок на объемное расширение (а) и температуру гидратации (б)

Литература

1. Гонтарь Ю.В., Чалова А.И., Кузнецова В.М., Пожаренко С.П. Опыт применения различных видов обожженного гипса в составах сухих строительных смесей // Сб-к докладов 7-й Международ. науч.-техн. конф. «Современные технологии сухих смесей в строительстве». – М. - 2005. - С. 150-158.

2. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.

,

**Christin Riechert, Saskia Nowak, Alexander Burjanov,
Hans-Bertram Fischer**

Auswirkungen von Power-Ultraschall (PUS) auf die Hydratation von Gipsbindemitteln

Einleitung

Calciumsulfatbindemitteln werden aus technisch-wirtschaftlichen Erfordernissen heraus erheblich variierende Eigenschaften abverlangt. Insbesondere hinsichtlich der Verarbeitungszeit und dem Zeitpunkt des Versteifens müssen die Bindemittel im Zeitraum von wenigen Minuten bis mehreren Stunden variabel einstellbar sein. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist der Einsatz von abbinderegulierenden Zusätzen notwendig /1/.

Für die bei der Entwässerung entstandenen abbindefähigen Phasen der Calciumsulfatbindemittel ist beim Kontakt mit Wasser das Bestrebe charakteristisch, sich vollständig in die thermodynamisch stabile Phase Calciumsulfatdihydrat umzuwandeln.

Kurz zusammengefasst lässt sich der Hydratationsprozess der Calciumsulfatbindemittel wie folgt beschreiben: Mit dem Einstreuen beginnt das An- bzw. Auflösen der Partikel. Auf Grund der vergleichsweise hohen Löslichkeit der abbindefähigen Phasen entsteht eine bezüglich Calciumsulfatdihydrat übersättigte Lösung, aus der dann Gips auskristallisiert.

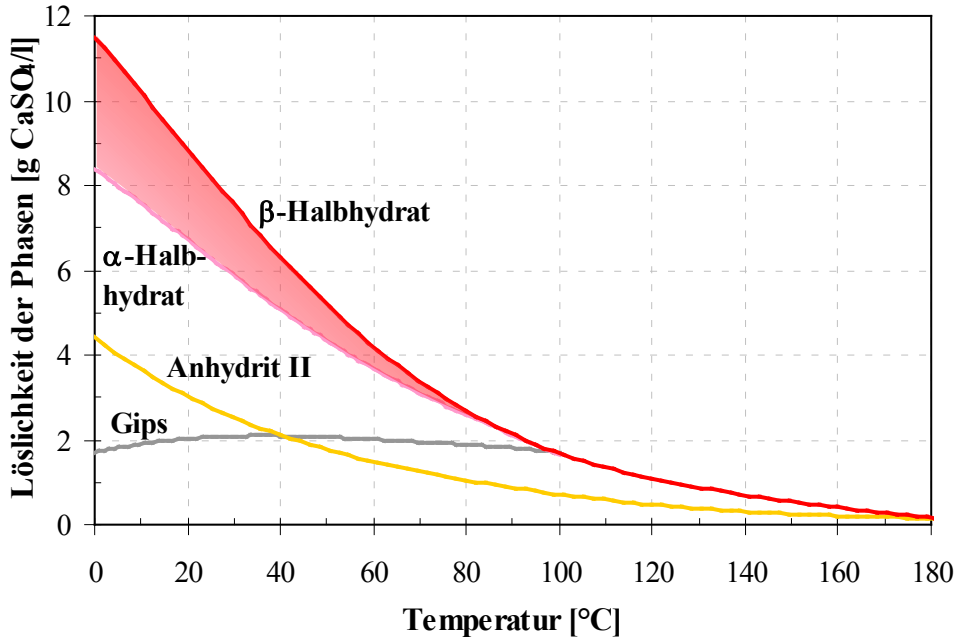


Abbildung 1

Die Löslichkeit der Calciumsulfatphasen, entnommen aus /2/

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird maßgeblich von der Reaktivität der Bindemittel beeinflusst. Diese resultiert vor allem aus den Entwässerungsbedingungen (Phasenzusammensetzung und Gitterdefekte), der Mahlung (Mahlfeinheit) und der Lagerung (Alterung). Einfluss haben aber auch Entstehungsbedingungen und Verunreinigungen der Ausgangsstoffe zur Bindemittelherstellung ebenso wie Rührintensität und Temperatur.

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit verschiedener Calciumsulfatphasen wurde verschiedentlich beschrieben. In Abbildung 1 sind Löslichkeitsunterschiede zwischen der Alpha- und Beta-Form des Calciumsulfathalbhydrats erkennbar.

Mittels Leitfähigkeitsmessungen an Suspensionen lassen sich Aussagen über Veränderungen im Hydratationsverhalten von Calciumsulfatbindemitteln treffen, da zwischen der Ionenkonzentration und der Leitfähigkeit eine nahezu lineare Abhängigkeit besteht /3/.

In zahlreichen weiteren Publikationen /4 – 7/ haben konduktometrische Untersuchungen wertvolle Aussagen zum Hydratationsverhalten von Calciumsulfatbindemitteln geliefert.

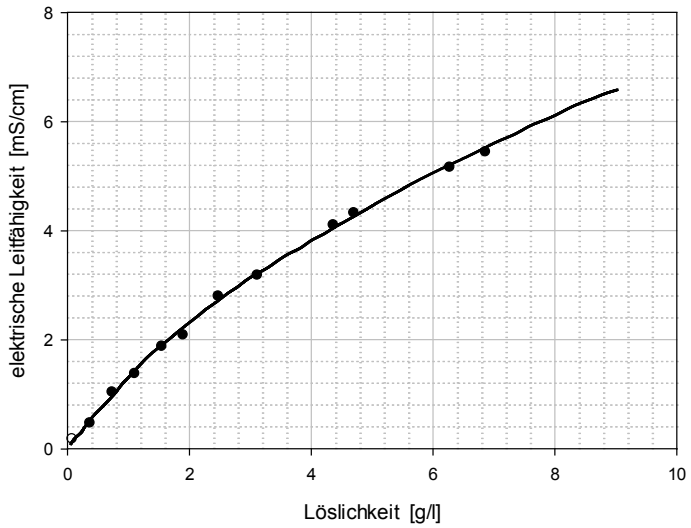


Abbildung 2

Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Leitfähigkeit von calciumsulfathaltigen Lösungen aus /3/

Untersuchungen von Rößler /8/ zum Einfluss von PUS auf zementhaltige Systeme belegen Auswirkungen auf den Keimbildungsprozess und somit ein früheres Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten von Zementleimen und Mörteln.

Zielstellung dieser Arbeit ist es aufzuzeigen, ob derartige Auswirkungen eines zusätzlichen Energieeintrages durch Power-Ultraschall auch auf die Hydratation von Calciumsulfatbindemitteln zutreffen.

Konduktometrische Untersuchungen

Es wurde jeweils 5 g Calciumsulfatbinder in 100 g deionisiertes Wasser gegeben, 10 Sekunden zur Homogenisierung bei 400 U/min gerührt, mit PUS beaufschlagt und anschließend mittels Leitfähigkeitssonde unter stetigem Rühren bei 400 U/min konduktometrisch untersucht.

Zur Messung der Leitfähigkeit wurde eine Leitfähigkeitssonde (Typ FYA 641-LF) mit integriertem Temperaturfühler und einem Datenlogger (Typ ALMEMO 2690,8) der Firma Ahlborn verwendet.

Einwirkung von Power-Ultraschall

Für Power-Ultraschall (PUS) sind Frequenzen zwischen 20 kHz und 100 kHz charakteristisch. Die Schallstärke wird in W/m² ausgedrückt, d. h. die je Zeiteinheit durch eine Fläche übertragene Energie.

Durch den mechanischen Energieeintrag des Ultraschalls (Schwingungen der Sonotrode) in Flüssigkeiten kommt es zur Ausbildung von Kavitationsblasen, die nach dem Erreichen einer kritischen Größe implodieren. Dabei wird Wärme freigesetzt. Der Kavitationseffekt ist somit vor allem von der eingetragenen Energie anhängig.

Für die Untersuchungen wurde ein Ultraschallprozessor UIP 1000hd (mit Generator) der Fa. Hielscher (konstante Frequenz von 20 kHz) verwendet. Die Sonotrode BS2d34 mit einem Stirnflächendurchmesser von 9 cm² führt in Kombination mit dem B2-2.2 Booster zu einer Amplitude von 53 µm /9/. Der Energieeintrag bei Beschallungszeiten von 10 s betrug dabei 50 Ws/ml.

Untersuchungsergebnisse

Bei allen untersuchten Suspensionen bedingt die Applikation von PUS eine mehr oder weniger ausgeprägte Veränderung der Leitfähigkeiten. Zudem bewirkt die mittels PUS eingebrachte Energie eine deutliche Erhöhung der Temperatur der Suspensionen. Abbildung 3 zeigt dies sehr anschaulich.

In Abbildung 4 ist der Einfluss von PUS auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Stuckgipssuspensionen dargestellt. Auffällig ist ein deutlich früherer Abfall der Leitfähigkeit bei PUS-Applikation. Darüber hinaus ist auch keine signifikant ausgebildete dormante Periode zu erkennen. Die Detaildarstellung (Abbildung 5) verdeutlicht, dass die Leitfähigkeit sofort nach Einwirkung des PUS einen Maximalwert erreicht. Die Sättigungskonzentration in der Suspension wird deutlich schneller gegenüber der Vergleichsprobe erreicht. Ein weiteres Merkmal der PUS-Kurve ist der unmittelbar nach Erreichen des Maximalwertes beginnende Leitfähigkeitsabfall. Ursächlich dafür ist, dass der Suspension durch Keimbildung und nachfolgend einsetzendes Keim- bzw. Kristallwachstum mehr Ionen entzogen werden, als sich im

gleichen Zeitraum nachlösen. Somit bewirkt die eingetragene Energie des PUS eine Beschleunigung des Keimbildungsprozesses.

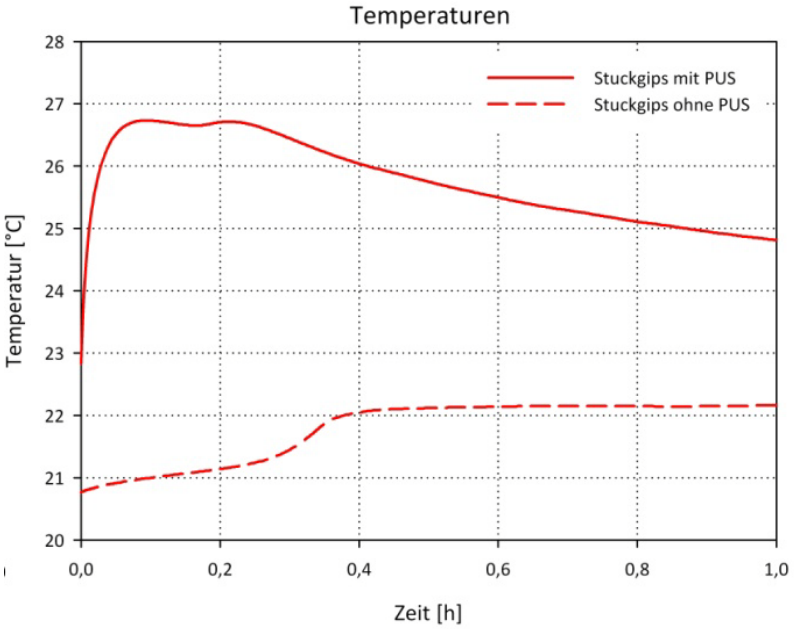


Abbildung 3
Einfluss von PUS auf die Temperatur von Stuckgipssuspensionen

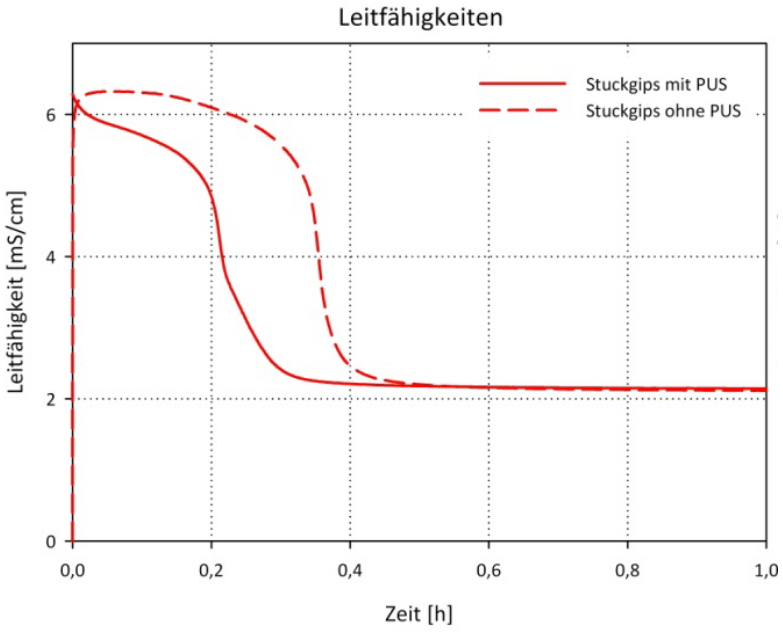


Abbildung 4
Einfluss von PUS auf die Leitfähigkeit von Stuckgipssuspensionen

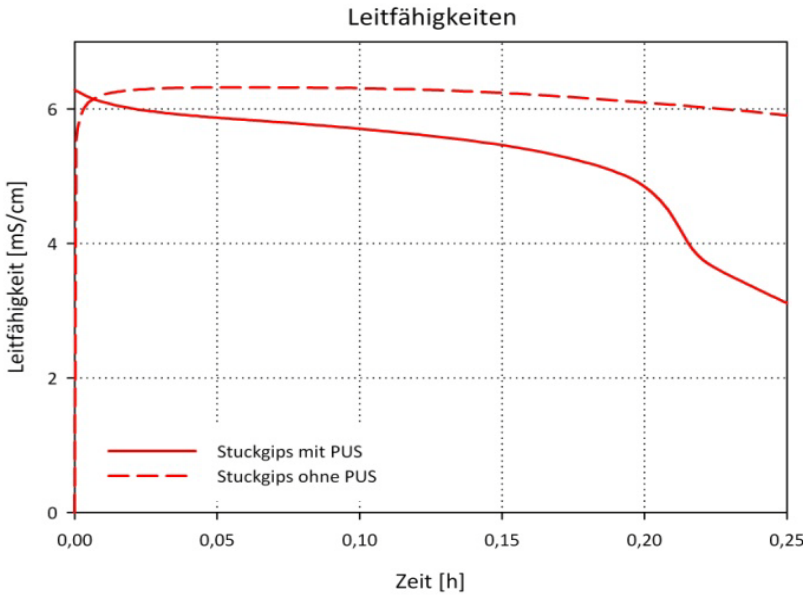


Abbildung 5
Einfluss von PUS auf die Leitfähigkeit von Stuckgipssuspensionen (Ausschnitt)

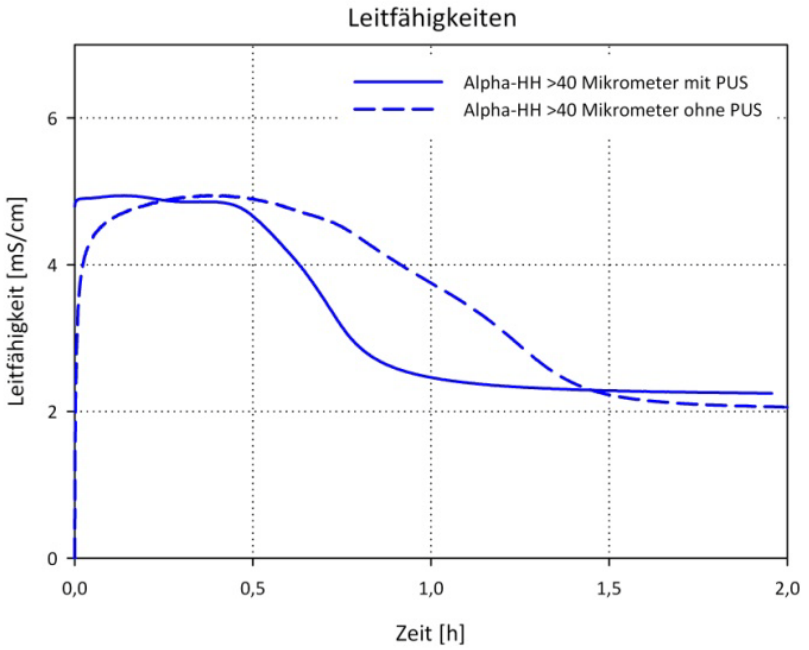


Abbildung 6
Einfluss von PUS auf die Leitfähigkeit von Alpha-Halbhydratsuspensionen

Alphahalbhydrat hat im Vergleich zum Stuckgips (Beta-Form des Calciumsulfat-halbhydrates) eine geringere Reaktionsfläche (innere und äußere Oberfläche der Partikel) gegenüber Wasser. Daher ist seine Löslichkeit auch geringer wie Abbildung 1 zu entnehmen ist. Somit sind auch die maximalen Leitfähigkeitswerte gegenüber dem Stuckgips reduziert (Abbildung 6). Für die hier ermittelte Verringerung des maximalen Leitfähigkeitswerts ist ebenfalls die fortgeschrittene Bindemittelalterung ursächlich.

Auch für Alphahalbhydrat treffen die zuvor festgestellten Effekte zu:

- Der Maximalwert der Leitfähigkeit wird sofort nach der PUS-Behandlung erreicht;
- Keimbildung und Keim- bzw. Kristallwachstum setzen früher ein.

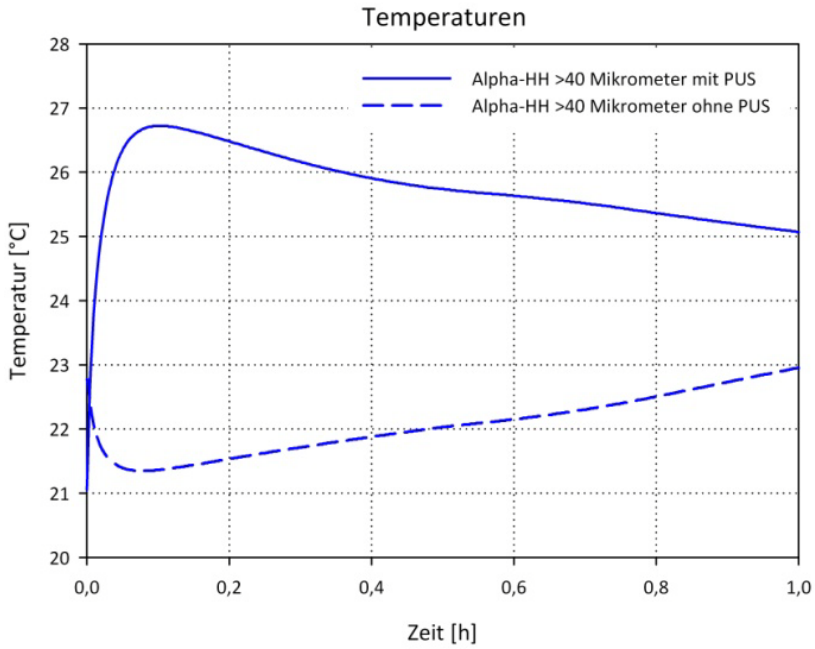


Abbildung 7
Einfluss von PUS auf die Temperatur von Alpha-Halbhydratsuspensionen

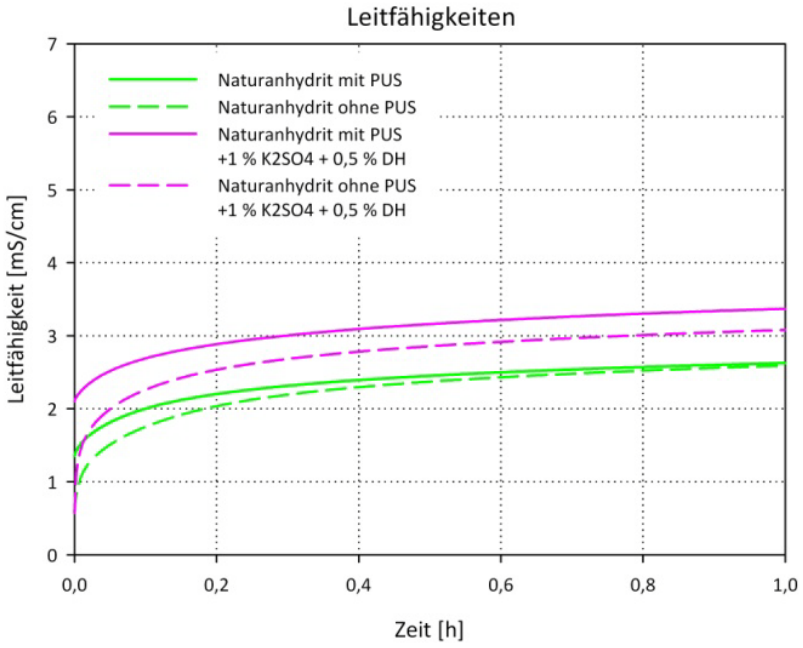


Abbildung 8
Einfluss von PUS auf die Leitfähigkeit von Naturanhydritsuspensionen

Die Änderungen der Suspensionstemperaturen verdeutlicht Abbildung 7. Auch hier führt der PUS unter den gegebenen Bedingungen zu einer Temperaturerhöhung von nahezu 5 K. Die Unterschiede zu Abbildung 3 sind auf verschiedene A III-Gehalte sowie einen differierenden Wärmeaustausch mit der Umgebung zurückzuführen.

Abbildung 8 belegt, dass sich auch der reaktionsträge unlösliche Anhydrit (A II) durch PUS infolge intensiverer Lösungsprozesse schneller zu Gips umsetzen wird.

Weitere Untersuchungen /9/ haben gezeigt, dass erwartungsgemäß ein größerer Energieeintrag (100 Ws/ml gegenüber 50 Ws/ml) auch zu einer intensiveren Keimbildung und somit zu einem früheren Umsatz des Ausgangstoffes führt.

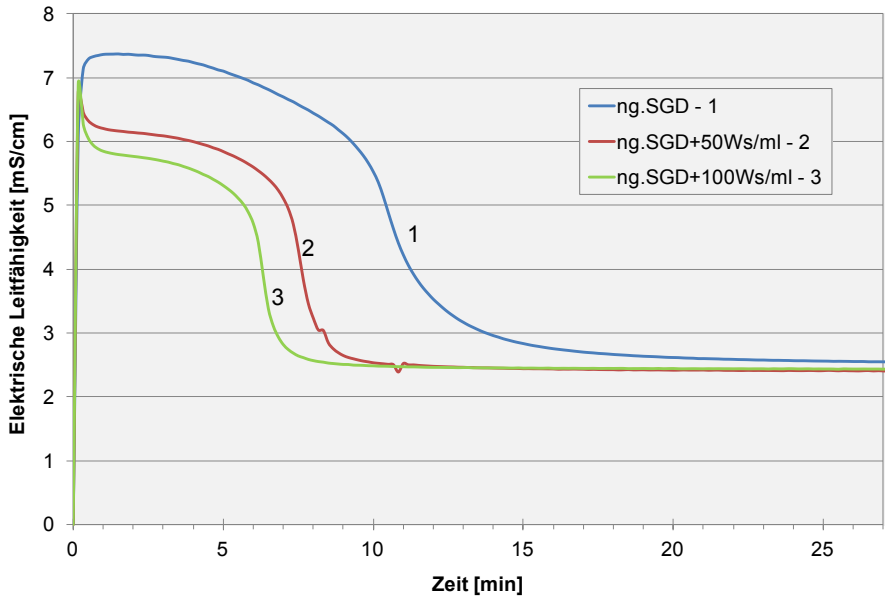


Abbildung 9
Konduktometrische Beschreibung des Hydratationsfortschritts einer Stuckgips-suspension in Abhängigkeit von der Intensität des PUS

Zusammenfassung

Der Energieeintrag mittels Power-Ultraschall (PUS) bewirkt eine deutlich größere Lösungsgeschwindigkeit. Die nachfolgende schnellere (gegenüber Vergleichs-lösungen) Abnahme der Leitfähigkeit in der Suspension lässt sich wie folgt erklären: Die Energiezufuhr führt gleichzeitig zu einer schnelleren Bildung stabiler Cluster / Keime in vergrößerter Anzahl. Diese Keime entziehen zügig der Lösung Calcium- und Sulfationen durch nachfolgend einsetzendes Keim- bzw. Kristallwachstum. Dabei werden mehr Ionen der Lösung entzogen, als sich im gleichen Zeitraum durch Nachlösen des Bindemittels bilden können. Somit bewirkt die eingetragene Energie des PUS eine Beschleunigung des Hydratationsprozesses der untersuchten Calciumsulfatbindemittel.

Literatur

/1/ Müller, M.; Fischer, H.-B.; Hummel, H.-U.; Scheller, L.
Acceleration of the setting of hemihydrate plaster with calcium sulfate dihydrate
(Zur Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat)
In: ZKG - INTERNATIONAL. – 62 (2009) 3. – S. 54 – 62

/2/ Müller, M.
Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat
Dissertation. – Bauhaus-Universität Weimar, 2007. – 128 S.

/3/ Fischer, H.-B.
Zum Einfluss chemischer Zusätze auf die Hydratation von Branntgips - Konduktometrische Untersuchungen
Dissertation. – Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1992. – 130 S.

/4/ Fischer, H.-B.
Ursachen des Leitfähigkeitsabfalls während der Hydratation von Gipsmischungen,
ZKG - INTERNATIONAL. - 47 (1994) 5. - S. 288 – 292

/5/ М. Мюллер, Х.-Б. Фишер:
Кондуктометрическое описание процессов взаимодействия сульфатов кальция с водой (Konduktometrische Beschreibung der Prozesse beim Kontakt von Calciumsulfaten mit Wasser)
Kraskovo, 2005. – In: Гипс, его исследование и применение. – S. 63 - 70

/6/ Хартманн, М.; Лёмер, К.; Новак, С.; Фишер, Х.-Б.; Макарова, И.; Яковлев, Г.
Кондуктометрические исследования высокообожённых вяжущих на основе сульфата кальция (Konduktometrische Untersuchungen von hochgebrannten Calciumsulfatbindemitteln)
In: Проблемы и достижения строительного комплекса. – Izhewsk 2008. – S. 192 - 195

/7/ Fischer, H.-B.; Nowak, S.; Müller, M.; Hartmann, M.; Pflug, Chr.
Calciumsulfatbindemittel und ihr Reaktionsvermögen
Weimar, 2009. – 17. ibausil, Tagungsband 1. – S. 0393 – 0406

/8/ Rößler, C.
Einfluss von Power-Ultraschall auf das Fließ- und Erstarrungsverhalten von Zementsuspensionen
Weimar, 2009. – 17. ibausil, Tagungsband 1. – S. 0259 – 0264

/9/ Klemm, N.
Hydratationsverzögerung infolge PCE-Fließmittelverwendung bei gealterten Calciumsulfatbindemitteln und Kompensation durch Power-Ultraschall
M.Sc.-Arbeit. – Bauhaus-Universität Weimar, 2014. – 124 S.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite	Beitrag	Autoren, Titel
1	01	Ortleb, H. - Berlin Bundesverband der Gipsindustrie: Aufgaben, Themen, Ziele,
9	02	Marlet, Chr. – Brüssel GtoG LIFE + Project: First steps towards gypsum circular economy
19	03	Gontcharov, Ju.; Buryanov, A. – Wolgograd, Moskau Состояние и перспективы развития гипсовой отрасли России (Die Gipsindustrie Russlands – Zustand und Perspektiven)
21	04	Founti, M.; Herfurth, D.; Hummel, H.-U. – Athen, Iphofen ELISSA: An Energy Efficient LIghtweight-Sustainable-SAfe-Steel Construction concept based on Dry Wall Systems
31	05	Gavrisch, A. – Kiew Гипсовые материалы и изделия с точки зрения современного товароведения (Gipsbaustoffe und Gipserzeugnisse aus der Sicht der modernen Warenwissenschaft)
n.e.	06	Fischer, H.-B.; Riechert, Chr.; Nowak, S. – Weimar Gips und Wasser
39	07	Lesovik, V.; Fischer, H.-B.; Tschernyschova, N. – Belgorod Гипсовые композиты для оптимизации системы «Человек – материал – среда обитания» (Gipskomposite im System ‘Mensch – Werkstoff – Lebensraum‘)
n.e.	08	Freyer, D. – Freiberg Das System $CaSO_4$ - H_2O, Ein Überblick: Von der Phasencharakteristik zur Anwendung
47	09	Trettin, R.; Pritzel, C. – Siegen Bildung von Halbhydrat, Anhydrit und totgebranntem Gips
55	10	Srocke, G. – Halberstadt Hochbrandgips ein alter Baustoff mit Zukunft?
65	11	Dreuse, H.; Zier, H.-W. – Weimar Hinterfüll- und Ergänzungsmörtel für gipshaltige Putz- und Stuckflächen sowie für Stuckornamentik
75	12	Huschenbeth, P.; Huschenbeth, M.; Dreuse, H. – Mühlhausen, Weimar Oberflächenfertige calciumsulfatgebundene Dekorfußboden-Systeme
85	13	Eckart, A. – Weimar Zur Sanierung sulfathaltiger Bauwerke
99	14	Zier, H.-W.; Dreuse, H. – Weimar Auswirkungen von Treibmineralbildungen an Proben aus gipshaltigen Mörteln und Zementleimen sowie Kon-sequenzen für Sanierungsmaßnahmen am Mauerwerk
109	15	Kontogeorgos, D.; Founti, M. – Athen Effects of water vapor partial pressure on the thermal properties of commercial gypsum boards during dehydration under fire conditions
n.e.	17	Bozkurt, T.; Badem, O.; Alam, B.; Tangüler, M.; Meral, C. Ankara Effect of Fiber Type on Fiber Reinforced Gypsum Composites
119	18	Sakalli, Y.; Pritzel, C.; Trettin, R. – Siegen Beitrag zur Untersuchung der Keimbildung im System der Calciumsulfate
127	19	Khozin,V.;Morozhova,N.;Sagdatullin, D. – Kazan Высокопрочное композиционное гипсовое вяжущее для конструкционных бетонов (Hochfeste Kompositionsbindemittel für Konstruktionsbetone)

Seite	Beitrag	Autoren, Titel
139	20	Sachartschenko, P.; Gavrisch, A.; Kalugina, O. – Kiew Повышение качества изделий и материалов на основе гипса путём модификации их структуры (Qualitätserhöhung der Gipsbaustoffe und Gipserzeugnisse durch die Modifizierung der Struktur)
149	21	Pritzel, C.; Trettin, R.; Sakalli, Y. – Siegen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung von Gipsstein und zum Festigkeitsabfall bei Durchfeuchtung
157	22	Talipow, N.; Tulaganow, A.; Talipow, D.; Matkarimov, S.; Rawschanow, S.; Negmatow, S. – Taschkent Erhöhung der Wasserbeständigkeit des β-Kalziumsulfat – Halbhydrats
163	23	Schildbach, D.; Jabs, A. – Burghausen Improving the water resistance of gypsum dry-mix applications
175	24	Wang, Y.; Urbonas, l.; Heinz, D. – München Wasserbeständigkeit von auf REA-Gips basierten Multi-Komponenten-Bindemittelsystemen
183	25	Anikanova, L.; Kudjakov, A.; Nikitina, O.; Mitrochina, E. – Tomsk Влияние полимерсиликатной жидкости на водостой-кость композиционных фторангидритовых вяжущих (Wirkung von polymersilikatischen Flüssigkeiten auf die Wasserfestigkeit von Flusssäureanhydrit-Kompositbindern)
191	26	Aboytes, J.; Hampel, Chr.; Hummel, H.-U.; Wolter, A. – Zürich, Iphofen, Clausthal-Zellerfeld Influence of additives in ternary systems: gypsum, water &impurities
203	27	Sanitzki, M.; Fischer, H.-B.; Kropivnitzkaya, T.; Gevyuk, I. – Lviv, Weimar, Ivano-Frankovsk Влияние взаимодействия гипса и солей щелочных металлов на свойства цементирующих материалов (Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials)
211	28	Murati, B. – Debar Effizienz der PCE bei Pressformengipsen
225	29	Potapova, E.; Matjuchina, O.; Sivkov, S. – Moskau Влияние полимерных добавок на структуру гипсоцементно-полимерного вяжущего (Wirkung von polymeren Additiven auf die Struktur eines Gipszement-Polymerbindemittels)
235	31	Khaliullin, M.; Rakhimov, R.; Gaifullin, A. – Kazan Composition and hydraulic activity of a haydite dust as an active mineral additive
245	32	Petropavlovskaya, V.; Novichenkova, T.; Buryanov, A.; Petropavlovskii, K. – Tver, Moskau Modifying the structure of composites based on calcium sulfate dihydrate
253	33	Jakovlev, G.; Poljanskich, I.; Kerene, J.; Pudov, I.; Gordina, A. – Ishevsk, Vilnius Улучшение физико-технических свойств гипсовых вяжущих комбинированной добавкой на основе ультра- и нанодисперсных систем (Verbesserung der technischen Eigenschaften von Gipsbindern durch ultra-und nanodisperse Additive)
259	34	Lesovik, V.; Tschernyschova, N.; Drebezkova, M. – Belgorod Нанодиспресное кремнезёмсодержащее сырьё для повышения эффективности быстротвердеющих композиционных вяжущих (Nanodisperse kieselsäurehaltige Rohstoffe zur Verbesserung der Effizienz schnellerhärtender Bindemittelmischungen)

267	35	Neubauer, J.; Baumann, R.; Görlach-Doth, A.; Hild, A.; Püttmann, A. – Bomlitz Der Einfluß der Auflösezeit von Celluloseethern in wässriger Lösung auf die Klumpenbildung in Gipsmaschinenputzen
275	36	Hecker, A.; Klemm, N.; Röder, R.; Linß, E.; Erfurt, W. – Weimar Charakterisierung von Stuckgipsen, Beurteilung der Oberflächengüte von Gipsmaschinenputzen
285	37	Bachmann, R. Thomé, A.; Bühler, E.; Waser, H.; Zurbriggen, R. – Sempach Station / Schweiz GYPSUM-BASED LEVELING COMPOUNDS Increasing the utility of alternative gypsum sources
295	43	Nekrasova, S.; Garkavi, M.; Fischer, H.-B.; Hripacheva, I.; Nekrasova, I. – Magnitogorsk, Weimar Влияние условий искусственного старения на свойства гипсовых вяжущих (Effect of the conditions of artificial aging on the properties of gypsum binders)
303	P 38	Schulz, T.; Linß, E.; H.-M. Ludwig – Weimar Stoffstrommodelle zum Gipshaushalt in Deutschland
313	P 41	Pritzel, C.; Trettin, R. – Siegen Wasseraufnahme und Abgabe im Gipssteingefüge
319	P 42	Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R. – Siegen Probenpräparation zur rasterelektronenmikroskopischen Beobachtung der Hydratation von Halbhydrat
325	P 44	Kattachodshajew, D.; Talipow, N.; Sharifjonow, F.; Islamow, D.; Nasarow, S. – Taschkent Hochwirksame Gipsmasse zur Produktion von speziellen Gipsplatten
331	P 45	Lesovik, V.; Drebezkova, M. – Belgorod Водостойкие гипсосодержащие материалы для монолитного строительства (Wasserfeste gipshaltige Stoffe für den Monolithbau)
339	P 46	Tschernyschova, N.; Schamal Issa, E. I. – Belgorod Гипсоцементные композиции на сырьё стран ближнего востока (Gips-Zement-Systeme auf Basis von Rohstoffen aus Ländern des Nahen Ostens)
351	P 47	Tschernyschova, N.; Murtazaev, S.-A.; Alaskhanov, A. – Belgorod, Grosny Стеновые гипсосодержащие материалы на основе сырьевых ресурсов чеченской республики (Gipshaltige Wandbaustoffe auf Basis von tschetschenischen Rohstoffen)
363	P 48	Kamilov, S.; Tulaganov, A.; Kamilov, Ch.; Laue, S. – Taschkent, Potsdam Исследование строительных растворов для реставрации исторических памятников (Untersuchungen der Baumörtel zur Restaurierung historischer Baudenkmäler)
371	P 49	Garkavi, M.; Mihaylova, K.; Jakovlev, G.; Garkavi, S. – Magnitogorsk, Izhewsk Свойства гипсового камня с природными наномодификаторами (Properties of gypsum with natural nanomodifiers)
377	P 52	Gaifullin, A.; Rahimov, R.; Khaliullin, M. – Kazan Влияние дисперсности компонентов на плотность упаковки композиционного гипсового вяжущего (Dependency packing density of modified gypsum binder grains from fineness and particle size distribution of components)
n.e.	P 53	Murati, B. – Debar / Mazedonien Verstärkung von Gips mit kurz geschnittenen wasser-dispersiblen AR-Glasfasern
n.e.	P 54	Yessimov, B.; Adyrbayeva, T.; Dubinina, E.; Zhakipbayev, B. – Shimkent Gipsgestein mit Tonbeimischungen als Rohstoff für Baumörtel

Seite	Beitrag	Autoren, Titel
383	P 55	Domanskaya, I.; Saitova, K.; Nogina, T. – Ekatarinburg Оценка эффективности реологических добавок в составе многокомпонентных гипсовых систем (Rheological additives efficiency evaluation in multicomponent gypsum systems composition)
395	P 56	Samigov, N.; Atakusiev, T.; Achuntschanova, S. – Taschkent Synthesis of cements on a basis of citrogypsum no low-temperature of technology
401	P 57	Samigov, N.; Samigov, U.; Mirkomilov, I.– Taschkent Development and research of polymeric compositions with by phosphogypsum, activated by maximum greasy acids (Разработка и исследование полимерных композиций с фосфогипсом, активированным высшими жирными кислотами)
409	P 58	Samigov, N.; Machkamov, S.; Turapov, M.; Chamidov, L.; Mashidov, S. – Taschkent Исследования хрупкого разрушения гипсовых растворов при землетрясениях и улучшения их свойств (Untersuchungen zum Sprödbruch von Gipsputz bei Erdbeben und Verbesserung der Eigenschaften)
417	P 59	Plugin, Ar.; Plugin, An.; Gasan, Y.; Sukhanova, Y. – Kharkov, Kiev The gypsum's structure and strength. The development of the concept about the structure
427	P 60	Plugin, A.; Plugin, A.; Gasan, Y.; Fischer, H.-B. Plugin, A. – Kharkov, Kiev, Weimar Structure and strength of Gypsum: mechanism of strength and water resistance
439	P 61	Jakovlev, G.; Poljanskich, I.; Gordina, A.; Izrjadnova, O. – Ishevsk Модификация гипсовых вяжущих матриц углеродными нанотрубками (Modifizierung von Gipsbindern mit Kohlenstoff-nanoröhren)
445	P 62	Imangulov, R.; Aidabulov, R.; Sarsenbayev, B.; Fischer, H.-B.; Aimenov, Z.; Sarsenbayev, N. – Schymkent Ангидрит месторождения Баганалы и его перспективы развития (Die Anhydritlagerstätte 'Baganaly' und ihre Perspektive)
449	P 63	Altynbekov, K.; Estemesov, Z; Sarsenbayev, B.; Altynbekova, A.; Fischer, H.-B.; Aimenov, Z. – Schymkent, Weimar Изменения свойств гипсового вяжущего в зависимости от способа его получения (Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Gipsbindemittel vom Herstellungsverfahren)
457	P 64	Urchanova, L.; Schtschukina, E.; Architscheeva, N.; – Ulan-Ude Использование отходов авиационной промышленности Республики Бурятия для производства гипсовых вяжущих и изделий на их основе (Nutzung von Abfallstoffen der Luftfahrtindustrie Burjatiens zur Herstellung von Gipsbindemitteln und Erzeugnissen auf deren Basis)
467	P 65	Bakhramov, O.; Fischer, H.-B.; Kaps, Ch.; Samigov, N. – Weimar Untersuchungen zur Feuchtebestimmung in Calcium-sulfat-Estrichen mittels lichtoptischer Feuchtesensoren
473	P 66	Saduakassov, M. – Almaty Parameters Influence of vometric expansion changing to adhesive behavior of cement of plaster
483	P 67	Riechert, Chr., Nowak, S.; Burjanov, A.; Fischer, H.-B. Weimar, Moskau Auswirkungen von Power-Ultraschall (PUS) auf die Hydratation von Gipsbindemitteln

n.e. … Beitrag nicht (termingerecht) eingereicht

Sika® ViscoCrete® AND Retardan®

HIGH PERFORMANCE SUPERPLASTICIZER AND RETARDER

If the production of consistent, high quality yet economical gypsum boards is your goal, Sika's performance additives are your solution.

Sika® ViscoCrete®
Extremely efficient liquefiers that have been specifically tailored for the production of gypsum boards, fiber-boards and other prefabricated components based on various mineral binders.

Sika® Retardan®
Very effective gypsum retarders, characterized by low dosage and high retardation effects. They are used to delay the setting of even accelerated binders, until the required processing is successfully completed.

www.sika.com

BUILDING TRUST